

第一章 序論

1.1 液晶簡介

液晶的發現是起源於西元1888年奧地利的植物學家F. Reinitzer^[1]在觀察安息香酸膽固醇 (cholesteryl benzoate) 的融解行為時發現加熱至攝氏145度時會呈白濁狀液體，加熱至攝氏179度才形成均向性液體。隔年，德國的物理學家O. Lehmann^[2]，以偏光顯微鏡觀察發現此白濁液體具有異方性結晶所特有的雙折射率(birefringence)，故命名為Flussige Krystalle (德文，液晶)。近二十多年來因為液晶材料的光電效應被發現，而使液晶材料被廣泛地應用在需低電壓和輕薄短小的顯示元件上。目前廣泛使用於電子錶，電子計算機和電腦顯示螢幕上，近幾年來電腦產業的蓬勃發展，液晶更是成為顯示器工業上不可或缺的重要材料。

液晶可說是具有晶體性質的液體，其分子組成物質有著整齊而規則的排列，同時也具有一定的運動自由度，能如液體般的流動。而這些特性使液晶呈現出顯著的雙折射(birefringence)光學性質。這種動態的晶體其光學性質並不穩定，容易受電場、磁場、電流、溫度、壓力等外力的影響，而產生光學效應。

液晶就其形成的原因可分為：一、液向性(lyotropic)液晶，即液晶分子在適當溶劑中，當達到某一臨界濃度時，溶液中的微粒增加而

構成具某種程度的規律性的溶液。此溶液呈現出液晶的雙折射光學性質。此時的溶液稱為液向性液晶。二、熱向性(thermotropic)液晶，由於溫度的變化化合物呈現出固相→液晶相→澄清液相的相轉移。這類化合物稱為熱向性液晶。在相變化的過程當中，液晶分子的物理性質都會隨之改變，如折射率、介電異向性、彈性系數和黏度等。

1.2 液晶之分類

以液晶分子排列及結構而言，熱向性液晶可細分為四大類：向列型液晶、層列型液晶、膽固醇型液晶及碟狀液晶。

1. 向列型液晶(nematic liquid crystal)：

“Nematic”來源於希臘文，為絲狀或線形的意思。其分子排列在一維空間上規律度最小，最接近澄清相(isotropic phase)。在分子排列結構上所有分子長軸會選擇某一特定方向作為主軸並相互平行排列，如圖1-1，而此類液晶分子目前廣泛的運用在液晶顯示器上。

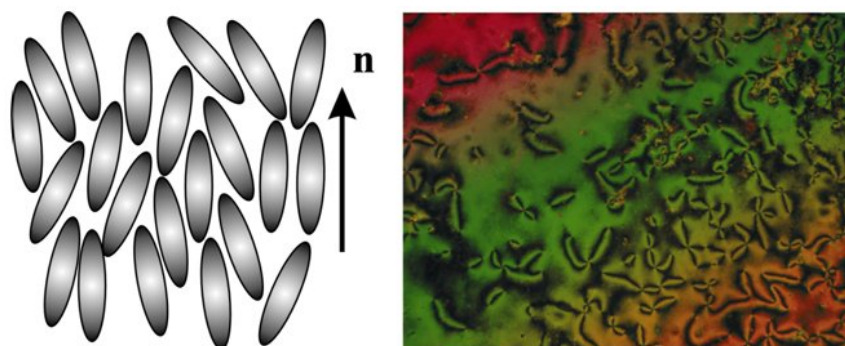


圖 1-1 向列型液晶排列示意圖與相圖

2. 層列型液晶(smectic liquid crystal) :

“Smectic”為希臘字，原為肥皂之意。層列型液晶為一種分層結構，層列型液晶分子的質心在一維方向上的空間排列比向列型液晶分子更具規則性。分子分層排列，而且分子的長軸垂直於層平面，如圖1-2。而此類液晶又因其各層的分層排列的方式不同而將之更細為 S_A ~ S_I 等九種以上不同的層列型液晶。

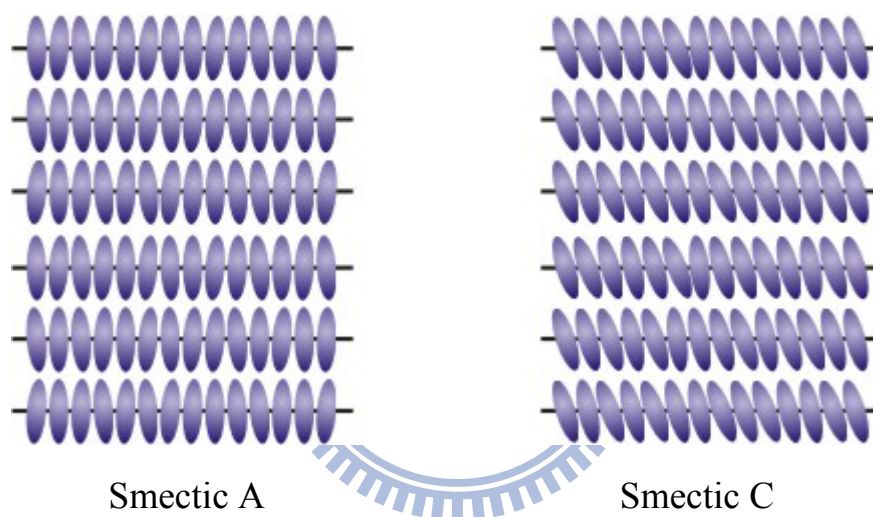


圖 1-2 層列型液晶排列示意圖

3. 膽固醇型液晶(cholesteric liquid crystal) :

其名來源於它們大部份是由膽固醇的衍生物生成的，但有些不具膽固醇結構的液晶也具有此液晶相。在排列上，此類液晶是由多層向列型液晶相堆積而成，各層分子的長軸方向漸次相差某一角度而呈螺旋狀，如圖1-3。若分子軸方向轉360度時，其間之分子層的厚度稱之為螺距(pitch)。此螺距為溫度、壓力及濃度之函數，會因溫度、

壓力、電場或磁場之改變而作變化。當節距接近於可見光之波長時，對可見光有干涉性的散亂效果，因此會有顏色出現，藉著控制外力的大小，便可以改變其顏色，可用來製成平面溫度計或塗佈於茶杯和衣服上來感測溫度。

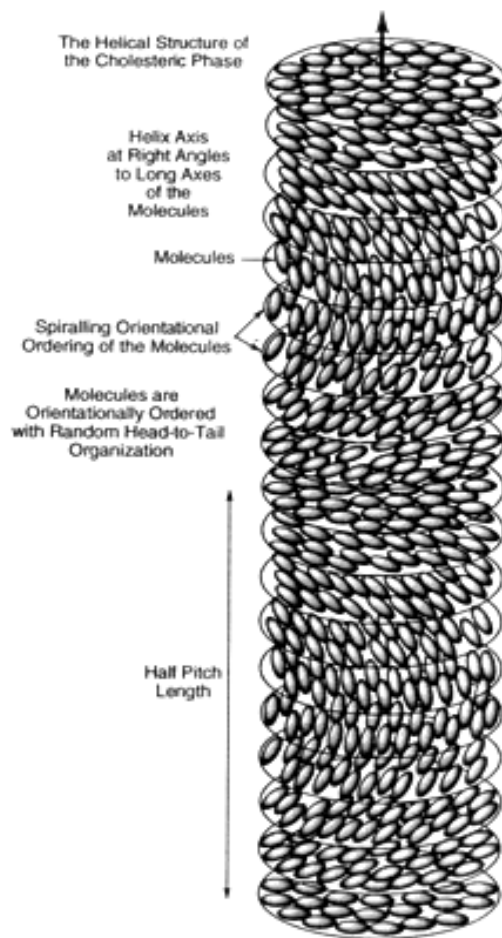


圖 1-3 膽固醇型液晶排列示意圖

4. 碟狀液晶(discotic liquid crystal)

碟狀液晶相是由碟狀分子(disc-like molecules)所形成的，由 Chandracheer^[3] 於 1977 年首先發現六取代的苯環衍生物(hexa-substituted benzene derivatives)具有液晶相，他提出並非只有桿狀分子才能生成液晶相，盤狀分子亦能有液晶的性質出現。此類化合物的分子幾何結構類似碟狀圓盤物。盤狀液晶^[4]相可依其排列的對稱性，分為下列幾種：

(A) 向列型盤狀液晶相(nematic discotic mesophase)

(B) 柱狀液晶相(columnar mesophase)

a. 規則六角形柱狀相(ordered hexagonal columnar phase ,
Col_{ho} ; D_{ho})

b. 不規則六角形柱狀相(disordered hexagonal columnar phase ,
Col_{hd} ; D_{hd})

c. 規則四邊形柱狀相(ordered rectangular columnar phase ,
Col_{ro} ; D_{ro})

d. 不規則四邊形柱狀相(disordered rectangular columnar
phase , Col_{rd} ; D_{rd})

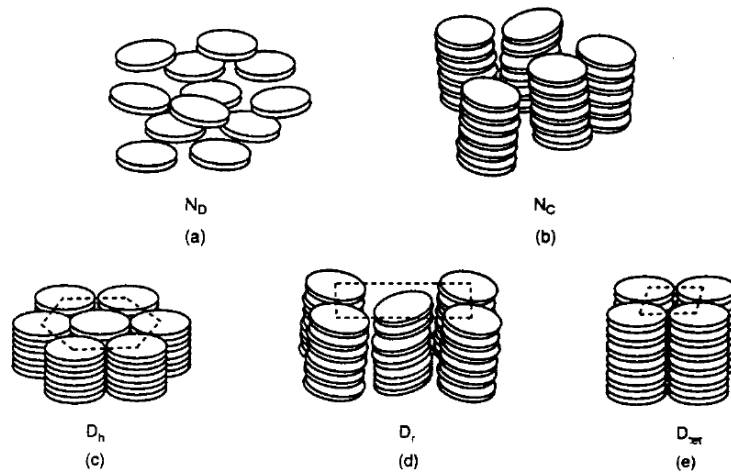


圖 1-4 碟狀液晶排列示意圖

1.3 膽固醇型液晶

本文研究方向以光學活性摻混化合物為研究主體，因此在膽固醇型液晶上多加著墨。膽固醇相可視為向列型液晶相的一種，依化學結構可以分為下列兩項：

1. 具有膽固醇環的膽固醇型液晶：

膽固醇液晶具有特殊螺旋構造，可引起旋光性、選擇性光散射、圓偏光二色性質等特異的光學性質，且會因為外在環境如：電壓、溫度、壓力、氣體吸附等改變而有明顯的顏色變化。

2. 不具有膽固醇環的 Chiral Nematic 液晶：

具有光學活性(Chiral)的向列型液晶化合物，不具有膽固醇環而具有膽固醇液晶相的液晶化合物。Chiral Nematic 液晶具有不齊碳的

光學活性烷基或烷氧基於末端，故可做為膽固醇液晶所必須的螺旋構造而具有其特性。因 chiral nematic 液晶的分子形狀與相列型液晶相似，而化學、光化學的安定性及物理性質也相似，故可添加於向列型液晶中以提高其適用性。

1.3.1 膽固醇型液晶結構分類

膽固醇型液晶在偏光顯微鏡觀察大致可分為以下：planar組織，扇狀 (fan-shaped)組織，指紋狀(finger-printed)組織，血小板狀 (platelet)組織，藍相(Blue phase)。膽固醇型液晶以結構分類可分為三種：一、 planar texture 二、 finger-print texture 三、 focal conic，其排列示意圖及相圖，如圖1-5所示。

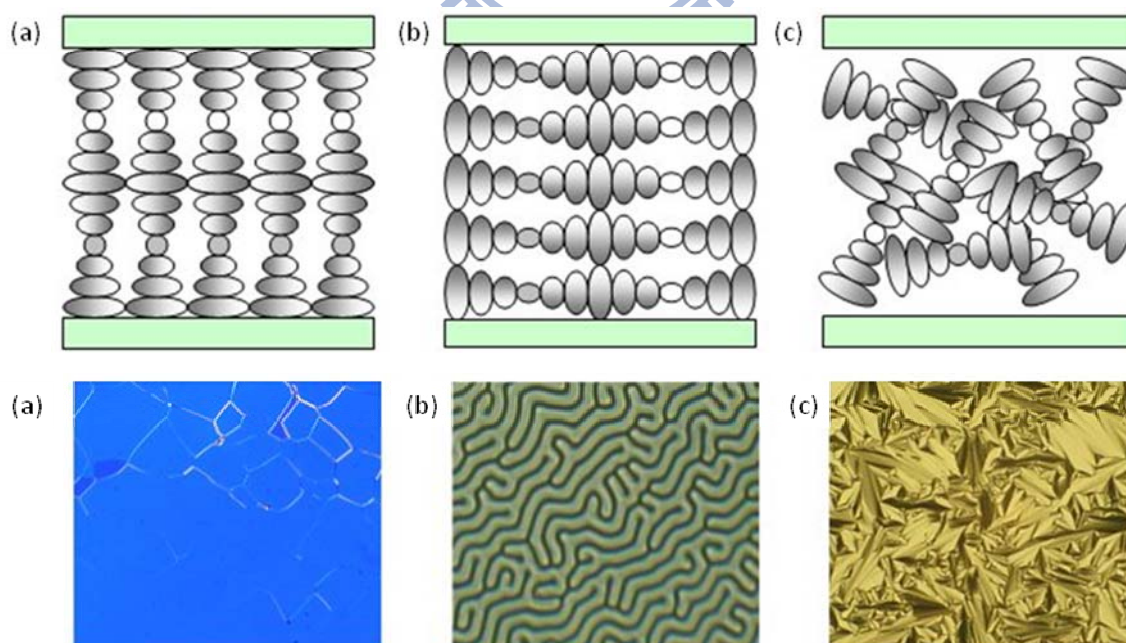


圖 1-5 膽固醇液晶排列示意圖及POM下觀察相圖：(a) planar

(b)finger-print (c) focal conic 。

1.3.2 藍相液晶起源

1888 年 Friedrich Reinitzer 在觀察 Cholesteryl Benzoate 時首度發現不尋常的液晶現象，這種現象發生在 isotropic 降溫時會觀察到藍紫色，接著又再出現一般的液晶相，而這樣的藍紫色現象我們稱它為藍相 (blue phase, BP*)，然而藍相出現的溫度範圍非常窄。在 1970 年代時^[5]，證實了這種不尋常的藍相是擁有兩種以上的流體晶格的新型液晶，並且具有缺陷的晶格排列。由於這樣不穩定的晶格缺陷使得藍相出現的溫度範圍僅在 1 °C 以內，而藍相通常會出現在 isotropic 及 nematic 或 cholesteric 之間且需要高旋光性物質提供足夠的扭轉力以誘導藍相，當 pitch 小於 1 μm 在可見光區域即出現反射光。

1. 藍相液晶分類

以藍相液晶的可分為 BP I*、BP II*、BP III* 三種結構，如圖 1-6 所示^[6]。

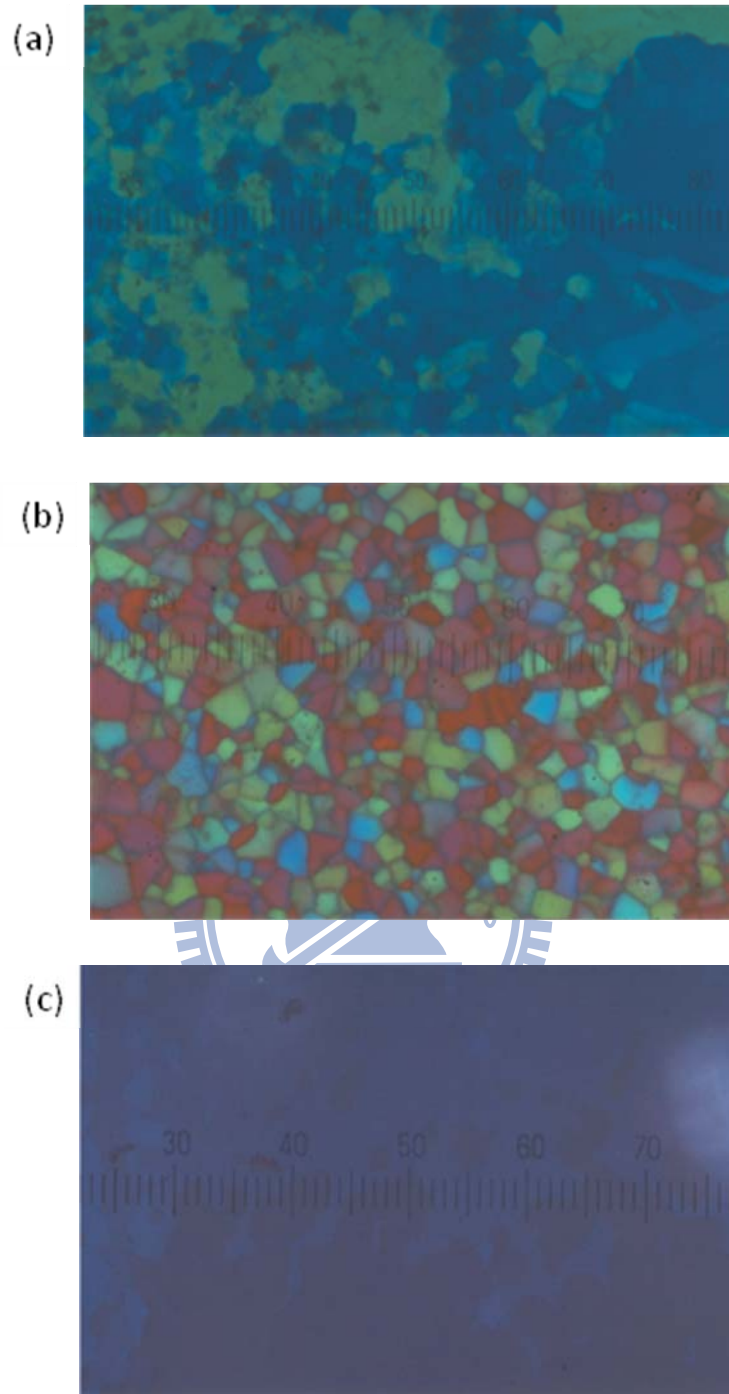


圖 1-6 藍相液晶紋理圖：(a) BP I* (b) BP II* (c) BP III*

以晶格結構來說明 BP I* 為體心立方體結構(body centered cubic)，BP II* 為簡單立方體結構(simple cubic)，BP III* 是一種

amorphous 其排列如同 isotropic phase 又稱為霧相(fog phase)。

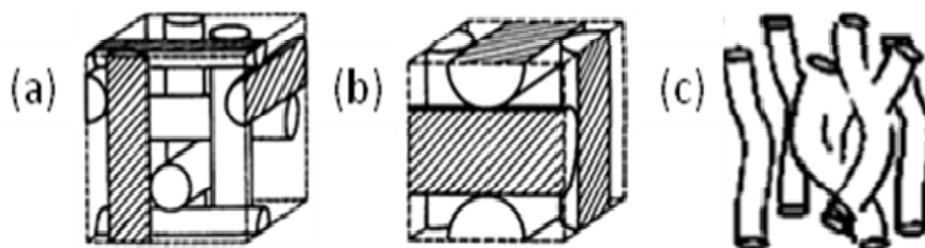


圖 1-7 藍相液晶之晶格排列示意圖：(a) BP I* (b) BP II* (c) BP III*。

2. 藍相液晶結構

由堆積結構來看，BP I*、BP II*為雙扭轉柱狀結構(double twist cylinders)，這個藍相獨有的雙扭轉柱狀結構是由 nematic 加入旋光物質所誘導出來的旋光性，使液晶產生螺旋結構，這種結構具有最低的自由能，會隨著柱狀軸心旋轉並在空間上互相垂直排列，如圖 1-8(a)，此種晶格缺陷稱為 frustrated phase^[7-10]，如圖 1-8 (b)，

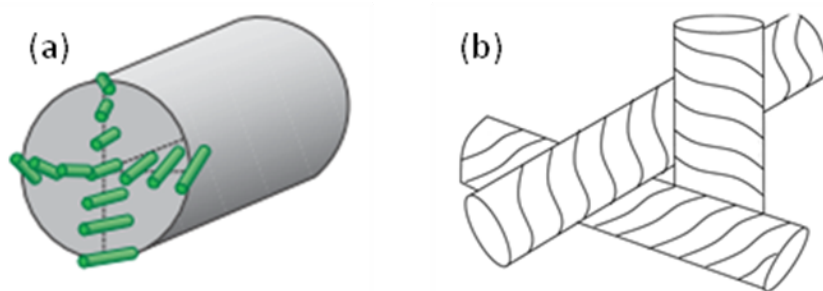


圖 1-8 雙扭轉柱狀結構及缺陷示意圖：

(a)柱狀排列；(b) frustrated phase

這樣的晶格缺陷正是藍相特有的結構，而這樣的晶格缺陷造成了 disclination lines，如圖 1-9。

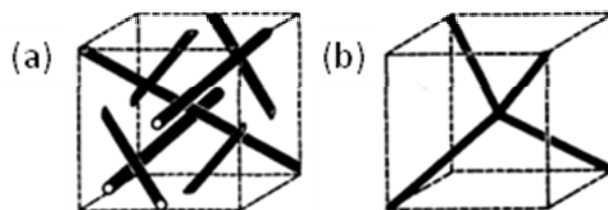


圖 1-9 晶格缺陷示意圖：(a) BP I* (b) BP II*

3. 旋光性

藉由 Nematic 液晶添加光學活性添加物後提供了旋光性，旋光性造成的扭轉力使液晶在空間上有規則性排列，低旋光性物質造成單方向液晶分子旋轉，稱為 N*相。而加入高旋光性物質時可誘導出雙扭轉柱狀結構，即為藍相^[11]。如圖 1-10 說明旋光性與藍相出現溫度的關係，旋光性越大表示 HTP 越大，隨著旋光性的大小依次出現 BP III*、BP I*、BP II*。BP II*出現的範圍小且受到旋光性影響大，而 BP I*隨著旋光性越大而溫度越寬廣，BP III*則出現在較高溫度。

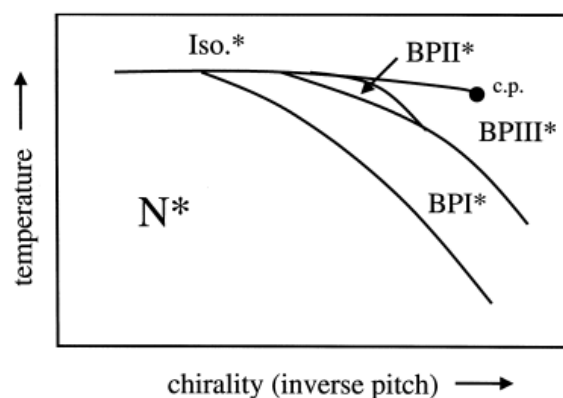


圖 1-10 旋光性物質與溫度關係圖

1.4 研究動機

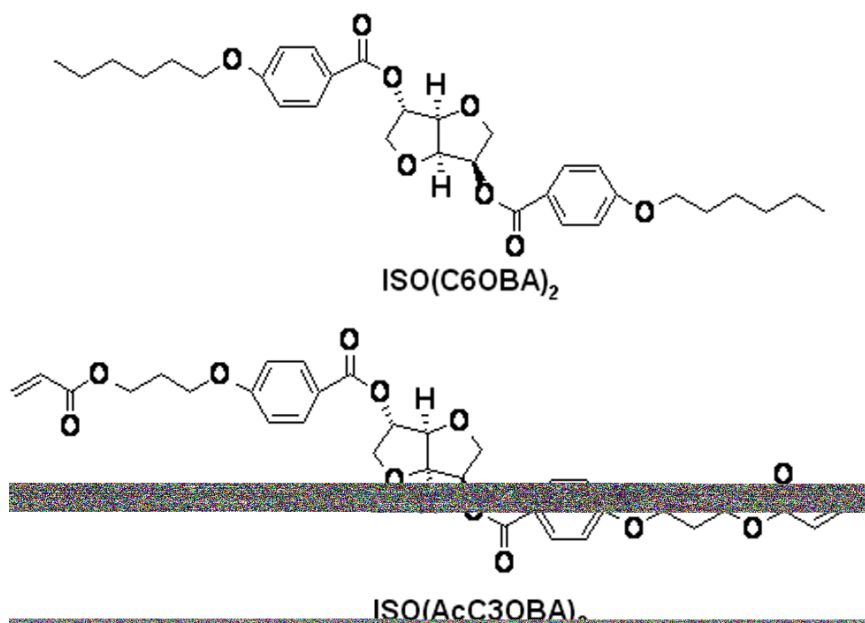
由於 blue phase 液晶顯示器應答速度快且廣視角，不須配向處理，快速應答速度特性解決了目前液晶顯示器利用高頻率驅動以降低殘影的問題，減少了配向處理也相對降低生產成本。此外 blue phase 液晶為 amorphous，搭配 IPS 面板的水平電場設計機制^[12]，僅利用電場大小即可控制雙折射率變化，對於軟性基板的開發上將是一大突破，並也成為近年來液晶顯示器發展的主流。但是目前 blue phase 在材料上仍有一些需克服的難題，如材料的溫度範圍小以及高驅動電壓。

2002 年日本九州大學 Hirotsugu Kikuchi^[13] 教授成功發展出寬溫型的藍相液晶，利用高分子聚合方式使原本不穩定的藍相結構能安定的存在於網狀結構中，因此成功使得藍相溫度範圍增寬。2008 年韓國 Samsung 公司發表全球第一台藍相液晶顯示器，提出應答速度快、廣視角、不須配向處理、及垂直視角具高畫質等優點，但是目前仍未有量產機種上市，相信若能突破材料上的難題，增大溫度範圍及降低驅動電壓，便可迎接藍相面板的來臨。

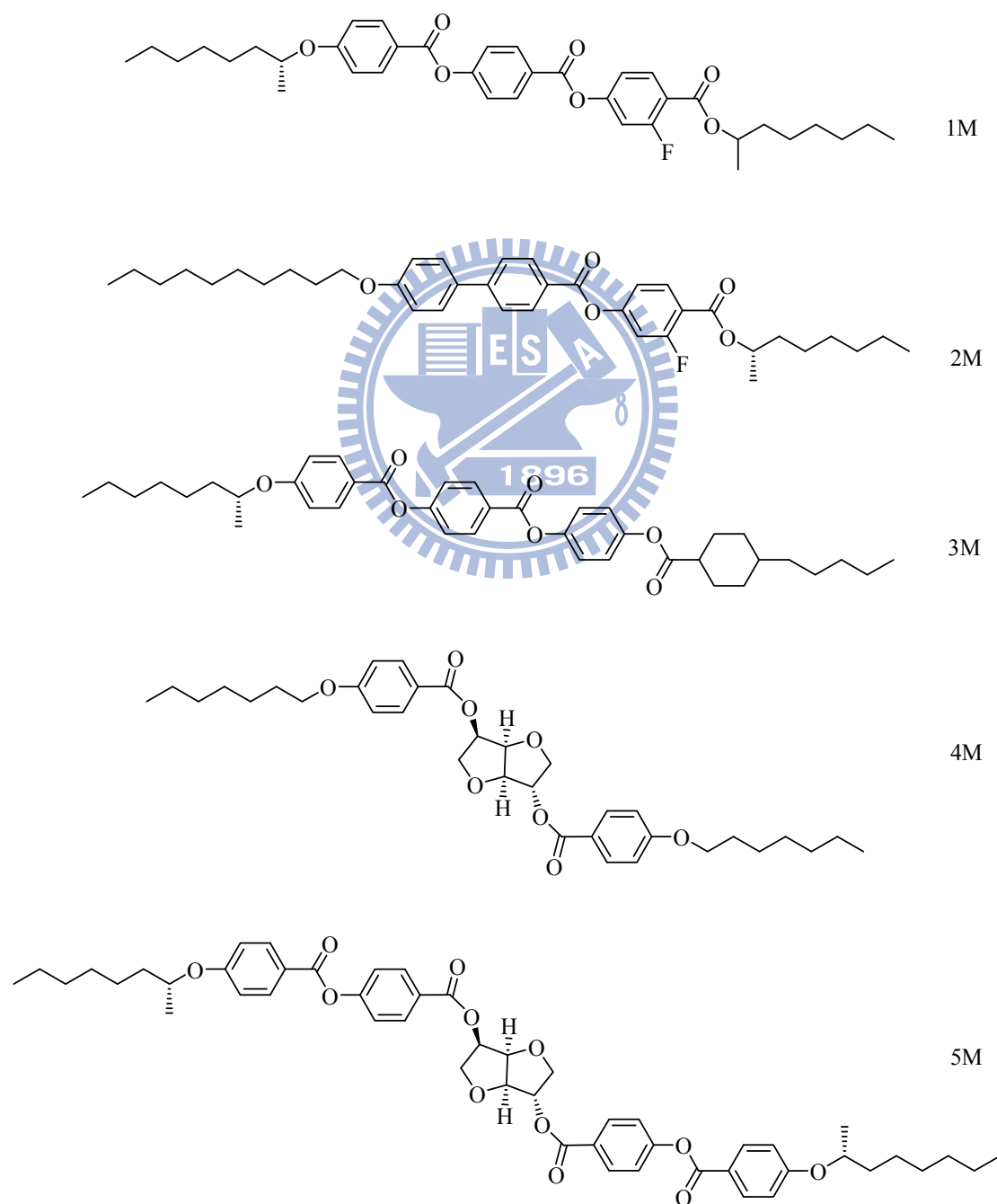
2005 年 英國劍橋大學 Harry J. Coles 和 Mikhail N. Pivnenko^[14]

於文獻中發表將具有高 HTP (Helical twisting power) 之光學活性物質 (BDH1281; Merck) 添加至強彎電效應 (flexoelectricity; e) 雙液晶核液晶混合物中，成功得到 BP I* 且藍相溫度範圍達 45 °C。因雙液晶核指向矢易受到電場影響而變形， e/K (彎電係數/彈性係數) 較單液晶核的比值高。膽固醇液晶光軸公式為 $\tan \theta = e E p / 2\pi K$ (E : 外加電場, p : pitch)，目前已達到 $\pm 86^\circ$ 光軸切換角度，表示奇異線附近受電場造成指向變形穩定了晶格缺陷。

2009 年日本九州大學 Hirotsugu Kikuchi^[15] 在文獻中提出利用高扭轉力結構的光學活性化合物摻混含氟液晶混合物成功出現藍相液晶 BP I* 及 BP II*。此添加物為 2,5-bis-[4'-(hexyloxy)-phenyl-4-carbonyl]-1,4,3,6-dianhydride-D-sorbitol，以具光學活性的雙環結構做為中間主體，使 HTP 提高並有助於藍相液晶的出現。



結合以上兩者想法以及文獻^{【16-18】}，在本次研究中我們設計了兩個方向的分子結構，第一部份為棒狀光學活性化合物，希望能先得到具有藍相性質的分子並加以調控藍相溫度範圍。第二部分是合成高 HTP 的化合物藉著摻混的方式調配出藍相。以下是本研究中所設計的五種分子結構：



第二章 實驗

2.1 試藥

所有使用之試藥均購自 Aldrich、Lancaster、TCI、Acrose 公司試藥級產品，一般皆未經純化直接使用。所有使用之溶劑均購自景明化工及聯工化學公司。

2.2 測試方法

1. 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter ; DSC)

使用 Seiko SSC6000 DSC 以及 Computer/Termal/Analyzer，另使用液態氮冷卻系統。溫度以銦與錫作校正，取樣品 2~5 毫克，加熱及冷卻掃描速率為 5~10°C/min，測試樣品之相轉移溫度及焓值 (ΔH)；溫度取其極值。

2. 偏光顯微鏡 (Optical Polarizing Microscope)

使用 Ziess Axiophot 型光學顯微鏡，放大倍率為 50~500 倍，另使用 Mettler FP82 型加熱器和 Mettler FP90 型控溫器。

3. 色層分析 (Chromatography)

薄膜色層分析 (Thin Layer Chromatography, TLC) 使用 Merck 105554 Silica gel 60 F₂₅₄ 型鋁箔薄片。管柱色層分析 (Column Chromatography) 使用 Merck 7734 Kiesel gel 60 (70~230mesh) 型矽

膠，溶劑以重力方式沖提，分瓶收集後再用 TLC 片以紫外光 (ENF-240C 型) 或高錳酸鉀溶液顯色。

4. 核磁共振光譜儀 (NMR)

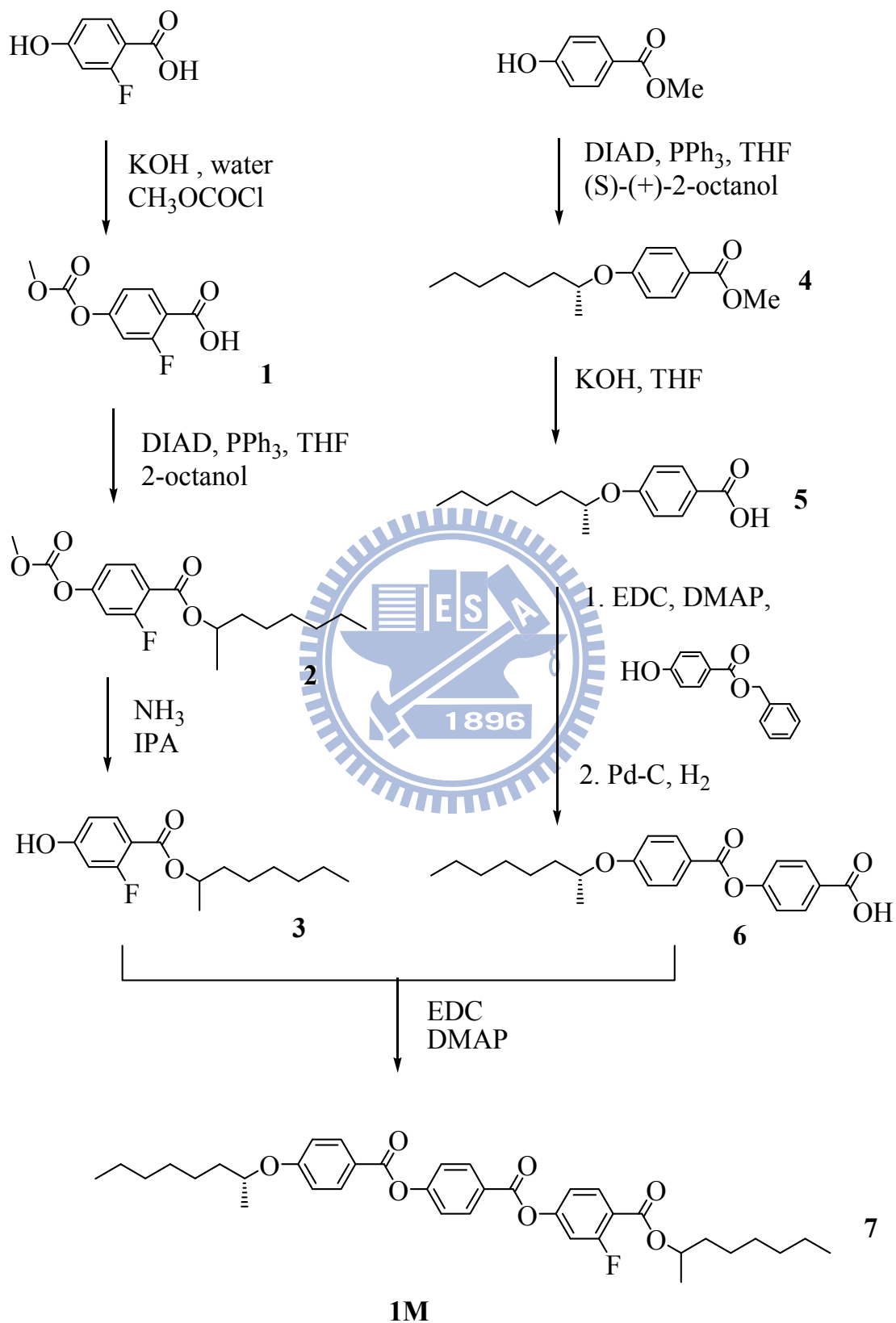
使用 Bruker DRX-300 核磁共振光譜儀。使用 D-氯仿 (CDCl_3) 為溶劑，化學位移單位為 ppm，耦合常數單位為 Hz，並以四甲基矽烷 (tetramethylsilane) $\delta=0.00\text{ppm}$ 做為內部基準。光譜資料中：s 代表單峰 (singlet)；d 代表二重峰 (doublet)；t 代表三重峰 (triplet)；q 代表四重峰 (quartet)；m 代表多重峰 (multiplet)，br 表示寬帶的吸收峰。



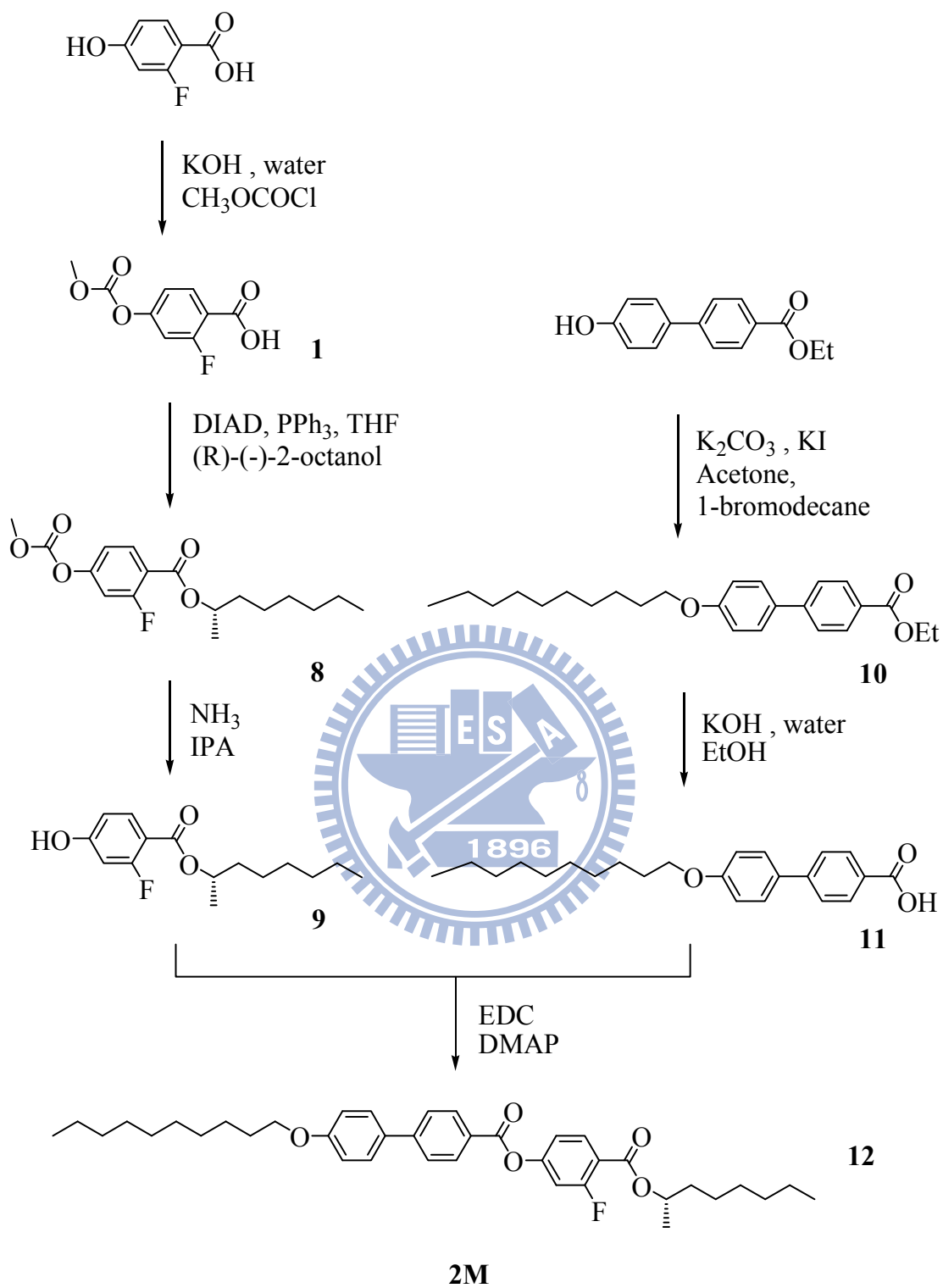
2.3 液晶單體合成

本研究主要探討以苯酯基為主體具光學活性之結構對於形成藍相液晶的可能，依照化合物單體結構可分為兩部分。第一部分 1M~3M 為 HTP (Helical twisting power) 較小的非對稱性結構，第二部份 4M~5M 為 HTP 較大的對稱性結構，所有液晶化合物 1M~5M 之合成步驟列於 Scheme 1~5 中。

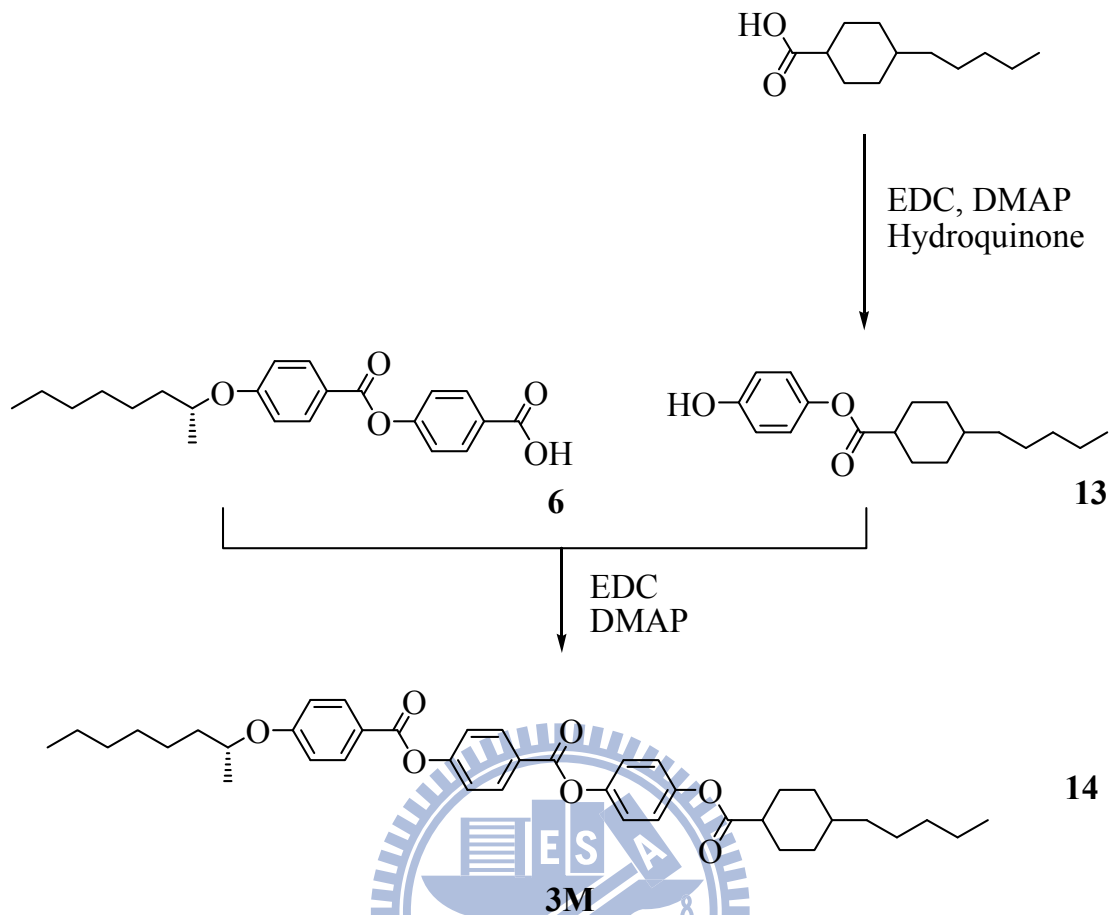
以下為本研究之合成路徑：



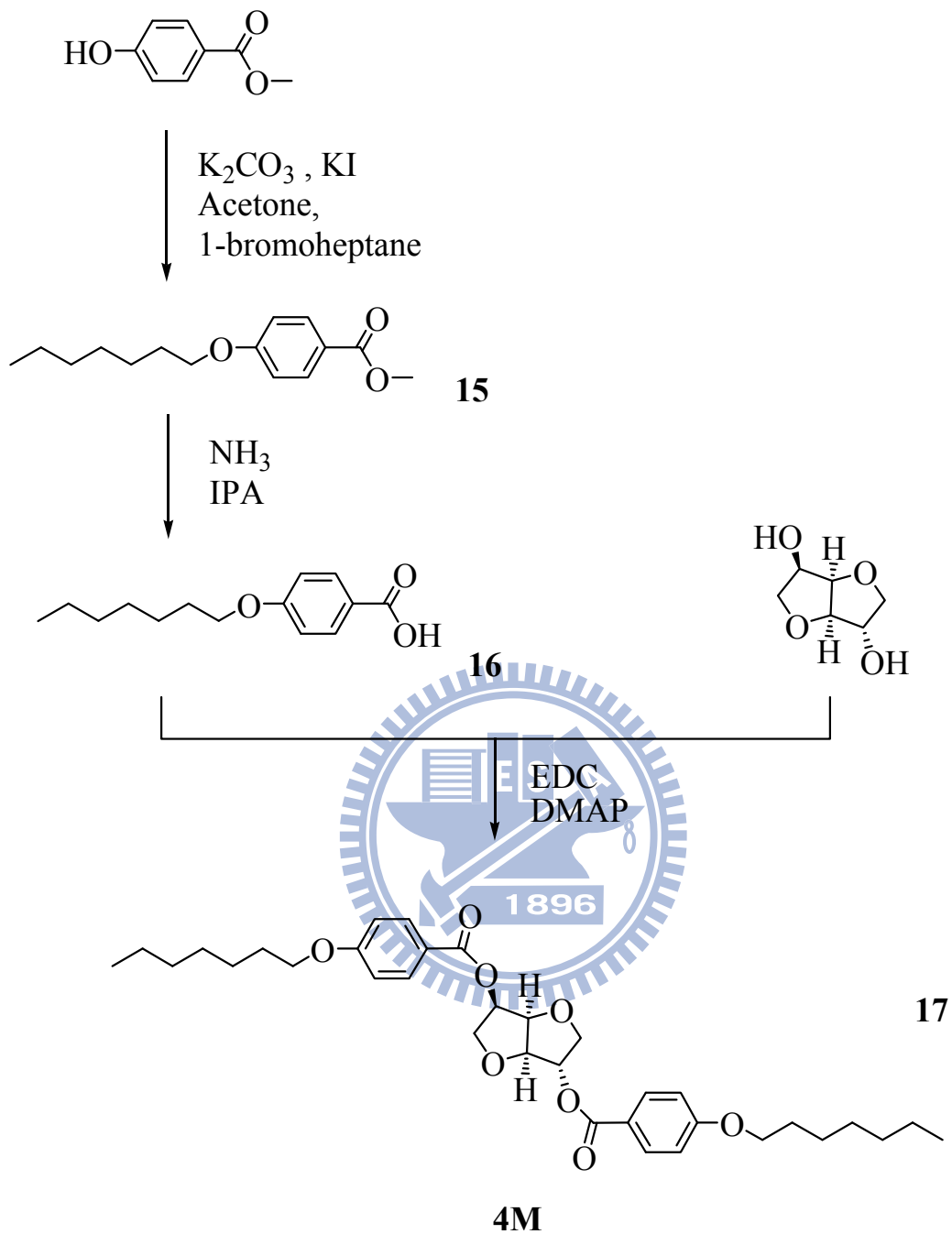
Scheme 1：化合物 1M 之合成路徑



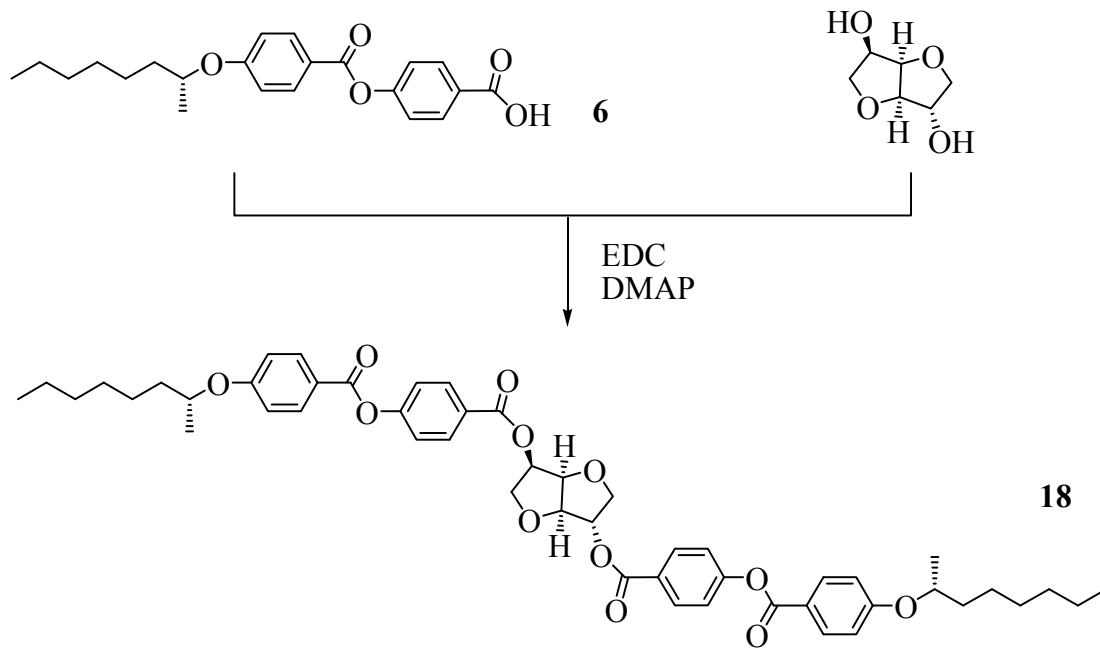
Scheme 2 : 化合物 2M 之合成路徑



Scheme 3：化合物 3M 之合成路徑



Scheme 4 : 化合物 4M 之合成路徑



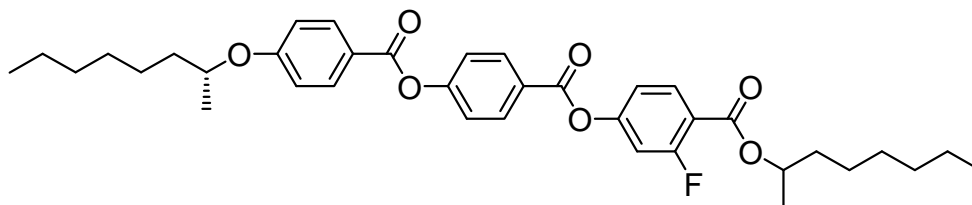
5M

Scheme 5 : 5M 之合成路徑

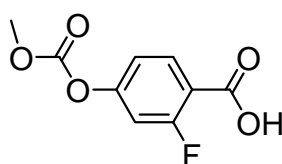


2.3.1 化合物〈1M〉 1-methylheptyl 2-fluoro-4-[4-[4-[(1R)-1

-methylheptoxy] benzoyl]oxybenzoyl]oxy-benzoate 之合成：

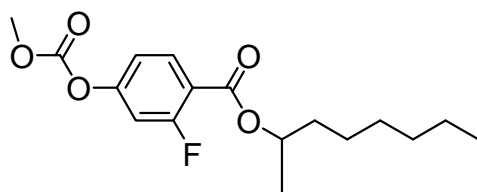


1. 化合物〈1〉 2-fluoro-4-methoxycarbonyloxy-benzoic acid之合成：



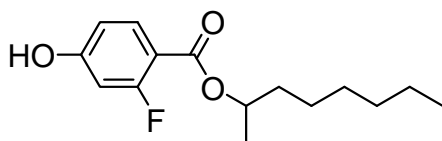
2-fluoro-4-hydroxybenzoic acid (5 g, 32.0 mmol) 加入 KOH_(aq) (KOH 4.9 g, 86.5 mmol / H₂O 50 mL)，於冰浴中慢慢加入 methyl chloroformate (4.8 g, 51.2 mmol)，於室溫下通氮氣反應 4 小時。反應完成後加入 5% 鹽酸水溶液進行酸化，使 pH 值為酸性，抽氣過濾後加水沖洗。最後用己烷沖洗，烘乾 (50 °C 下 4 小時) 後得化合物〈1〉為白色固體，得 5.6 g，產率 83 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) : $\delta = 3.92\sim 3.97$ (s, 3H, CH₃) , 7.07~7.16 (d, 2H, aromatic proton) , 8.01~8.07 (t, 1H, aromatic proton) 。

2. 化合物〈2〉 1-methylheptyl 2-fluoro-4-methoxycarbonyloxy-benzoate 合成：



將化合物〈1〉(2 g, 9.3 mmol)、2-octanol(1.2 g, 9.3 mmol)、Triphenylphosphine (3.2 g, 12.1 mmol), 以 10 mL tetrahydrofurane 溶解後, 緩緩加入 Diisopropyl Azodicarboxylate)(2.5 g, 12.1 mmol) 至反應瓶中, 通氮氣於室溫下攪拌 16 小時。反應結束後將溶劑抽乾, 再加入二氯甲烷溶產物並將此溶液滴入 10 倍量的己烷中, 此時有白色固體析出, 經過濾後將濾液抽乾後之膠狀物質以管柱層析法純化(沖提液: EA/Hexane=1:8), 得化合物〈2〉為淡橙色透明液體, 得 0.5 g, 產率 16%, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta=0.83\sim0.88$ (t, 3H, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), $1.27\sim1.39$ (m, 11H, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), COOCHCH_3), $1.55\sim1.61$ (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), $3.90\sim3.93$ (s, 3H, PhCOOCH_3), $5.10\sim5.17$ (m, 1H, PhCOOCH), $7.00\sim7.06$ (m, 2H, aromatic proton), $7.91\sim7.97$ (t, 1H, aromatic proton)。

3. 化合物〈3〉1-methylheptyl 2-fluoro-4-hydroxy-benzoate 之合成:

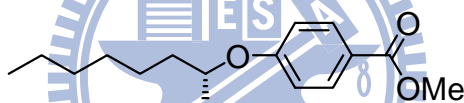


將化合物〈2〉(0.5 g), 溶於 10 mL NH_3 及 30 mL IPA 於室溫下反

應 1 小時。反應結束後加入 5 mL 水並抽乾溶劑此時溶液呈白色，用乙酸乙酯及水及 5 % 鹽酸水溶液萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥後過濾，濾液抽乾後得化合物〈3〉為透明液體，得 0.4 g，產率 98 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta=0.83\sim 0.87$ (t, 3H, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.26~1.31 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.37~1.39 (m, 3H, PhCOOCHCH_3), 1.52~1.55 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 5.07~5.14 (m, 1H, PhCOOCH), 6.55~6.61 (m, 2H, aromatic proton), 7.80~7.85 (t, 1H, aromatic proton)。

4. 化合物〈4〉methyl 4-[(1*R*)-1-methylheptoxy]benzoate之合成：

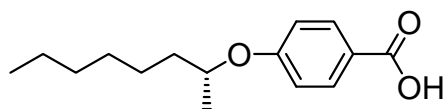


將methyl 4-hydroxybenzoate (2.3 g, 15.4 mmol)、(*S*)-(+)-2-octanol (2 g, 15.4 mmol) 及 Triphenylphosphine (5.2 g, 19.8 mmol) 溶於 20 mL tetrahydrofurane 於 0 °C 下攪拌 15 分鐘，緩緩加入 Diisopropyl Azodicarboxylate (4 g, 19.8 mmol)，通氮氣於室溫下反應 16 小時，反應結束後將溶劑抽乾，以乙酸乙酯及水萃取，再以飽和食鹽水清洗，經過濾後有機層以無水硫酸鎂乾燥，濾液抽乾後以管柱層析法純化 (沖提液: Hexane)，得化合物〈4〉為透明液體，3.4 g，產率 84 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta=0.83\sim 0.87$ (t, 3H, $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.26~1.34 (m, 6H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.26~1.30 (d, 3H, chiral- CH_3),

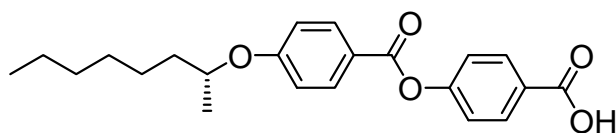
1.45-1.57 (m, 2H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.65-1.82 (m, 2H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.76-1.83 (m, 2H, PhO-CH-CH₂CH₂-), 3.86 (s, 3H, Ph-COO-CH₃), 4.39-4.45 (q, 1H, PhO-CH), 6.84-6.88 (d, 2H, 2 arom. H), 7.92-7.97 (d, 2H, 2 arom. H)。

5. 化合物〈5〉 4-[(1*R*)-1-methylheptoxy]benzoic acid之合成：



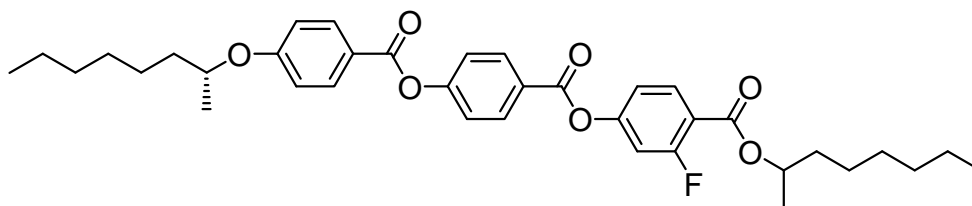
將化合物〈4〉 (3.4 g, 12.9 mmol) 及 (4.2 g, 105.2 mmol) 的 potassium hydroxide 以 30 mL tetrahydrofurane和10 mL 水溶解，加熱至80 °C反應8 小時，反應結束後將tetrahydrofurane抽乾並滴入10 % 鹽酸水溶液直到溶液PH = 6。所得固體過濾後以水清洗並乾燥，得化合物〈5〉為白色固體，得2.6 g，產率81 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.84-0.88 (t, 3H, -(CH₂)₃-CH₃), 1.26-1.33 (m, 6H, -CH₂(CH₂)₃-CH₃), 1.29-1.31 (d, 3H, chiral-CH₃), 1.36-1.53 (m, 2H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.54-1.68 (m, 1H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.76-1.83 (m, 1H, PhO-CH-CH₂CH₂-), 4.41-4.47 (q, 1H, PhO-CH), 6.87-6.90 (d, 2H, 2 arom. H), 8.01-8.04 (d, 2H, 2 arom. H)。

6. 化合物〈6〉 4-[4-[(1*R*)-1-methylheptoxy]benzoyl]oxybenzoic acid之合成：



將化合物〈5〉(2.6 g, 10.4 mmol) 與4-hydroxybenzoic acid benzyl ester (2.4 g, 10.4 mmol) 用30 mL dichloromethane溶解，再加入4-Dimethylaminopyridine (0.4 g, 3.1 mmol) 及 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl carbodiimide hydrochloride)(2.4 g, 12.5 mmol) 於室溫下反應16小時，反應結束後將溶劑抽乾，以管柱(沖提液： CH_2Cl_2)快速過濾。所得粗產物與0.1 g 的Palladium on 10 % Carbon 加入10 mL cyclohexene 及30 mL ethanol中加熱迴流8 小時。反應完成後過濾，所得之有機層經濃縮後以(THF / Hexane)再結晶，得化合物〈6〉為白色固體，得2.6 g，產率68%。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0.84-0.89 (t, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$), 1.27-1.34 (m, 6H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$), 1.32-1.34 (d, 3H, chiral- CH_3), 1.38-1.44 (m, 2H, $\text{PhO}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.58-1.63 (m, 1H, $\text{PhO}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.70-1.80 (m, 1H, $\text{PhO}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 4.44-4.52(q, 1H, $\text{PhO}-\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.93-6.96 (d, 2H, 2 arom H), 7.31-7.33 (d, 2H, 2 arom. H), 8.11-8.14 (d, 2H, 2 arom. H), 8.17-8.20 (d, 2H, 2 arom. H)。

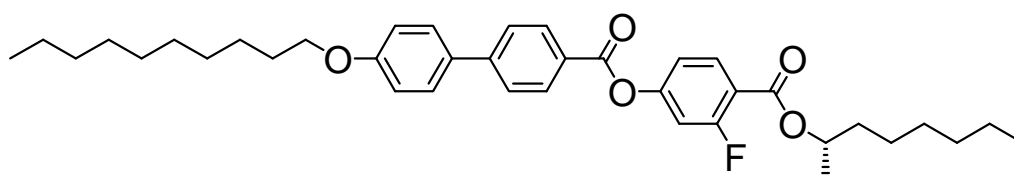
7. 化合物〈7〉 1-methylheptyl 2-fluoro-4-[4-[4-[(1R)-1-methylheptoxy]benzoyl]oxybenzoyl]oxybenzoate 之合成：



將化合物〈3〉(0.2 g, 0.8 mmol) 與化合物〈6〉(0.3 g, 0.8 mmol) 以 dichloromethane 溶解後再加入 4-Dimethylaminopyridine (0.03 g, 0.3 mmol) 及 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl carbodiimide hydrochloride) (0.2 g, 1 mmol) 於室溫下通氮氣反應 16 小時，反應結束後將溶劑抽乾至 1/3，滴入甲醇中使產物沉澱，以管柱層析法純化 (沖提液：CH₂Cl₂)，得化合物〈7〉為白色固體，得 0.2 g，產率 43 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.85~0.89 (t, 6H, CH₃), 1.28~1.34 (m, 22H, PhCOOCHCH₂(CH₂)₄, PhOCHCH₂(CH₂)₄, PhCOOCHCH₃, chiral CH₃), 1.54~1.60 (m, 2H, PhOCHCH₂), 1.67~1.74 (m, 2H, PhCOOCHCH₂), 4.45~4.50 (m, 1H, PhOCH), 5.13~5.19 (m, 1H, PhCOOCH), 6.93~6.96 (d, 2H, aromatic proton), 7.06~7.10 (m, 2H, aromatic proton), 7.35~7.37 (d, 2H, aromatic proton), 7.97~8.03 (t, 1H, aromatic proton), 8.11~8.14 (d, 2H, aromatic proton), 8.22~8.25 (d, 2H, aromatic proton)。¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃, TMS): δ = 14.1, 19.6, 19.9, 22.6, 25.3, 25.4, 29.1, 29.2, 31.7, 31.8, 36, 36.3, 72.4, 74.2 (aliph.C); 110.9, 111.2, 115.3, 117.4, 117.5, 120.5, 131.9, 132.5, 132.9 (tertiary arom. C); 117.1, 117.2, 122.3, 126, 154.8, 154.9, 155.8, 160.6, 163.1

(quaternary arom. C) ; 163.3, 163.4, 163.5, 164.1, 164.2(PhCOO) 。 MS
m/z [M⁺] =620 。

2.3.2 化合物〈2M〉[(1*S*)-1-methylheptyl] 4-[4-(4-decoxyphenyl)benzoyl] oxy-2-fluoro-benzoate 之合成：

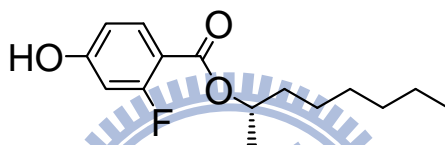


1. 化合物〈8〉 [(1*S*)-1-methylheptyl] 2-fluoro-4- methoxycarbonyloxy -benzoate 之合成：

將化合物〈1〉 2-fluoro-4-methoxycarbonyloxy-benzoic acid (2 g ,
9.3 mmol)、(*R*)-(-)-2-octanol (1.2 g , 9.3 mmol) 及 Triphenylphosphine
(3.2 g , 12.1 mmol) , 以 20 mL tetrahydrofurane 溶解後 , 緩緩加入
Diisopropyl Azodicarboxylate (2.5 g , 12.1 mmol) , 通氮氣於室溫下反
應 16 小時 , 反應結束後將溶劑抽乾 , 加入二氯甲烷溶產物並將此溶
液滴入 10 倍量的己烷中 , 此時有白色固體析出 , 經過濾後將濾液抽
乾後之膠狀物質以管柱層析法純化 (沖提液 : EA / Hexane = 1 : 20) ,
得化合物〈8〉 為淡橙色透明液體 , 得 0.4 g , 產率 13 % 。 ¹H-NMR
(300 MHz , CDCl₃ , TMS) : δ = 0.82~0.88 (t, 3H, (CH₂)₄-CH₃) ,

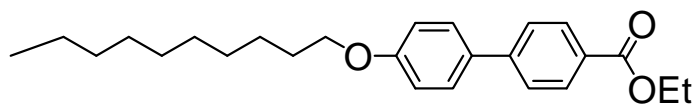
1.24~1.33 (m, 8H, (CH₂)₄-CH₃), 1.55 (d, 3H, chiral CH₃), 1.72 (m, 2H, CH₂-(CH₂)₄-CH₃), 3.89~3.94 (s, 3H, Ph-OCOOCH₃), 5.1~5.19 (m, 1H, PhCOOCHCH₂), 7~7.06 (m, 2H, aromatic protons), 7.91~7.97 (t, 1H, aromatic proton)。

2. 化合物〈9〉 [(1*S*)-1-methylheptyl] 2-fluoro-4-hydroxy-benzoate 之合成：



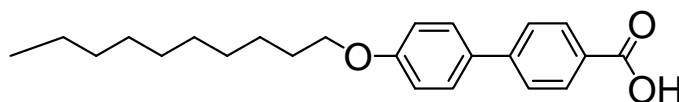
將化合物〈8〉 (0.4 g)，加入 10 mL NH₃ 及 30 mL isopropanol 於室溫下反應 1 小時。反應結束後加 5 mL 水並抽乾溶劑此時溶液呈白色，以乙酸乙酯及水及 5 % 鹽酸水溶液萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥後過濾，濾液抽乾後得化合物〈9〉透明黏稠液體，得 0.3 g，產率 94 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) : δ = 0.81~0.85 (t, 3H, CH₃), 1.08~1.31 (m, 8H, (CH₂)₄), 1.5~1.6 (d, 3H, chiral CH₃), 1.64~1.71 (q, 2H, PhCOOCHCH₂), 5.07~5.13 (m, 1H, PhCOOCH), 6.6~6.69 (m, 2H, aromatic proton), 7.75~7.81 (t, 1H, aromatic proton)。

3. 化合物〈10〉 ethyl 4-(4-decoxyphenyl)benzoate 之合成：



將 ethyl 4-(4-hydroxyphenyl) benzoate (5 g , 20.6 mmol) 、
 1-bromodecane (4.6 g , 20.6 mmol) 、 K_2CO_3 (8.6 g , 61.9 mmol) 、 KI
 (0.3 g , 2.1 mmol) 及 40mL Acetone 溶解後通氮氣於 $60^\circ C$ 下加熱迴
 流 16 小時，反應結束後將溶劑抽乾，以乙酸乙酯溶產物後抽氣過濾，
 以乙酸乙酯和水及 5 % 鹽酸水溶液萃取，有機層用甲醇抽氣過濾再
 以無水硫酸鎂乾燥後過濾，濾液抽乾後得化合物〈10〉，得 6.3 g，產
 率 80.1 %。 ^1H-NMR (300 MHz , $CDCl_3$, TMS) : δ = 0.84~0.89 (t, 3H,
 CH_3) , 1.26 (m, 12H, $(CH_2)_6$) , 1.37~1.41 (t, 3H, $PhCOOCH_2CH_3$) ,
 1.45~1.54 (m, 2H, $PhO(CH_2)_8CH_2$) , 1.74~1.84 (m, 2H, $PhOCH_2CH_2$) ,
 3.96~4 (t, 2H, $PhOCH_2$) , 4.34~4.41 (q, 2H, $PhCOOCH_2$) , 6.95~6.98 (d,
 2H, aromatic proton) , 7.52~7.55 (d, 2H, aromatic proton) , 7.58~7.61 (d,
 2H, aromatic proton) , 8.05~8.07 (d, 2H, aromatic proton) 。

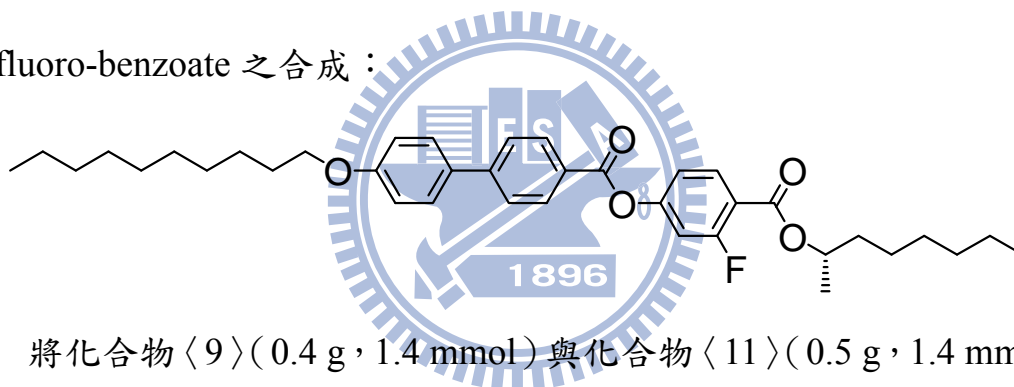
4. 化合物〈11〉4-(4-decoxyphenyl)benzoic acid 之合成：



將化合物〈10〉(6.3 g , 16.5 mmol) 及 $KOH_{(aq)}$ (KOH 1.9 g , 33.1
 mmol / H_2O 30 mL) 以 150mL ethanol 溶解，於 $60^\circ C$ 迴流 2 小時，

反應結束後加入 5 % 鹽酸水溶液中中和至中性，抽氣過濾後將固體烘乾得化合物〈11〉，得 4.7 g，產率 80 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) : δ = 0.84~0.92 (t, 3H, CH₃), 1.18~1.31 (m, 14H, (CH₂)₇), 1.76~1.82 (m, 2H, PhOCH₂CH₂), 3.97~4.01 (t, 2H, PhOCH₂), 6.89~6.99 (d, 2H, aromatic proton), 7.54~7.59 (d, 2H, aromatic proton), 7.62~7.65 (d, 2H, aromatic proton), 8.09~8.12 (d, 2H, aromatic proton)。

5. 化合物〈12〉[(1*S*)-1-methylheptyl]4-[4-(4-decoxyphenyl)benzoyl]oxy-2-fluoro-benzoate 之合成：

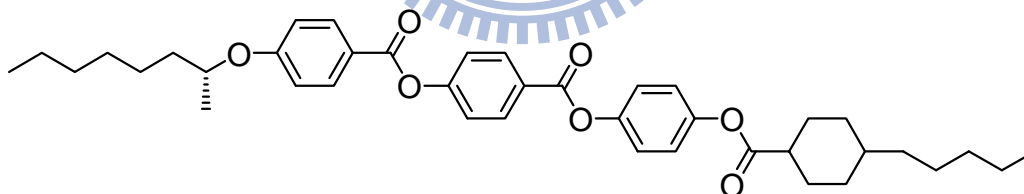


將化合物〈9〉(0.4 g, 1.4 mmol)與化合物〈11〉(0.5 g, 1.4 mmol)以 dichloromethane 溶解，加入 4-Dimethylaminopyridine (0.05 g, 0.4 mmol) 及 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl carbodiimide hydrochloride) (0.3 g, 1.7 mmol) 於室溫下反應 16 小時，反應結束後將溶劑抽乾，用乙酸乙酯及水萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥，以管柱層析法純化 (沖提液：EA/Hexane=1:4)，得化合物〈12〉為白色固體，得 0.5 g，產率 60 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) : δ = 0.85~0.89 (t, 6H, CH₃), 1.27~1.47 (m, 25H, CH₃(CH₂)₇, CH₃(CH₂)₄, chiral CH₃), 1.58~1.82 (m, 4H, PhOCH₂CH₂, PhCOOCHCH₂), 3.97~4.02 (t, 2H,

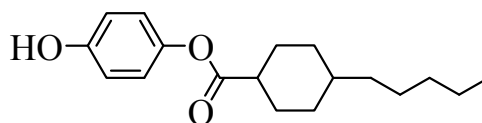
PhOCH₂), 5.13~5.19 (m, 1H, PhCOOCH), 6.97~7.00 (d, 2H, aromatic proton), 7.07~7.13 (m, 2H, aromatic proton), 7.56~7.59 (d, 2H, aromatic proton), 7.66~7.69 (d, 2H, aromatic proton), 7.97~8.03 (t, 1H, aromatic proton), 8.18~8.21 (d, 2H, aromatic proton) 。 ¹³C-NMR (75 MHz , CDCl₃ , TMS) : δ=14, 14.1, 20, 22.6, 22.7, 25.3, 26, 29.1, 29.3, 29.5, 29.6, 31.7, 31.9, 36, 68.1, 72.4 (aliph.C) ; 110.9, 111.2, 116.9, 117, 117.4, 117.5, 126.5, 126.6, 131.7, 132.9, 159.7, 160.6 (tertiary arom. C) ; 115, 128.3, 130.8, 146.4, 154.9, 155.1 (quaternary arom. C) ; 164, 164.1 (PhCOO) 。 MS m/z [M⁺]=604 。

2.3.3 化合物〈3M〉 [4-(4-pentylcyclohexanecarbonyl)oxyphenyl]

4-[4-[(1R)-1- methylheptoxy]benzoyl]oxybenzoate 之合成：



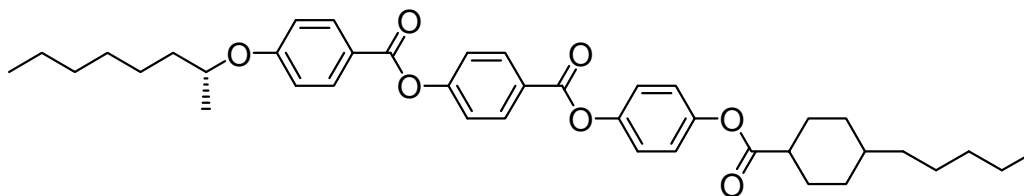
1. 化合物〈13〉 4-hydroxyphenyl 4-pentylcyclohexanecarboxylate之合成：



將 4-pentylcyclohexanecarboxylic acid (3 g , 15 mmol) 與

hydroquinone (3.3 g , 30mmol) 以 dichloromethane 溶解 , 加入 4-Dimethylaminopyridine (0.5 g , 4.5 mmol) 及 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl carbodiimide hydrochloride) (3.5 g , 18 mmol) 於室溫下反應16小時, 反應結束後將溶劑抽乾, 用甲醇及己烷再結晶, 經抽氣過濾後固體烘乾得白色固體為化合物〈13〉, 得 3.4 g , 產率 78 % 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz , CDCl_3 , TMS) : $\delta=0.85\sim 0.89$ (m, 3H, CH_3), 1.2~1.29 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_4$), 1.48~1.49 (m, 1H, $\text{PhOCOCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$), 1.82 (d, 2H, $\text{PhOCOCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 2.07 (d, 2H, $\text{PhOCOCH}(\text{CH}_2)_2$), 2.42 (d, 1H, PhOCOCH), 6.76~6.80 (d, 2H, aromatic proton), 6.88~6.91 (d, 2H, aromatic proton),

2. 化合物〈14〉[4-(4-pentylcyclohexanecarbonyl)oxyphenyl]4-[4-[(1R)-1-methylheptoxy]benzoyl]oxybenzoate之合成:

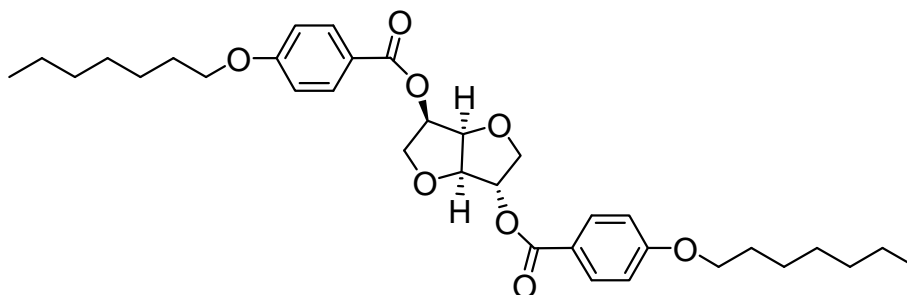


將化合物〈6〉 (2.6 g , 7 mmol) 與化合物〈13〉 (2 g , 7 mmol) 用 30 mL dichloromethane 溶解, 再加入 4-Dimethylaminopyridine (0.3 g , 2.1 mmol) 及 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl carbodiimide hydrochloride) (1.6 g , 8.4 mmol) 於室溫下反應16小時, 反應結束後將溶劑抽乾, 用乙酸乙酯和水萃取, 有機層以無水硫酸鎂乾燥, 以管

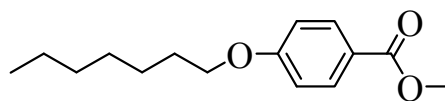
柱層析法純化（沖提液：Hexane），得化合物〈14〉為白色固體，得 3.3 g，產率 73 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) : δ = 0.85~0.89 (m, 6H, CH₃), 0.94~1.34 (m, 26H, PhOCHCH₂(CH₂)₄, chiral, PhOCOCH(CH₂CH₂)₂CH, C₆H₁₀(CH₂)₄, PhOCHCH₂, PhOCOCH(CH₂CH₂)₂), 1.84~1.88 (d, 2H, PhOCOCH(CH₂)₂), 2.10~2.14 (d, 2H, PhOCOCH(CH₂)₂), 2.46~2.47 (m, 1H, PhOCOCH), 4.45~4.50 (m, 1H, PhOCH), 6.93~6.96 (d, 2H, aromatic proton), 7.10~7.13 (d, 2H, aromatic proton), 7.20~7.24 (d, 2H, aromatic proton), 7.33~7.36 (d, 2H, aromatic proton), 8.11~8.14 (d, 2H, aromatic proton), 8.23~8.26 (d, 2H, aromatic proton)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS) : δ = 14.0, 14.1, 19.6, 22.5, 22.5, 25.4, 25.4, 28.9, 28.9, 31.7, 32.2, 32.2, 36.3, 36.3, 36.3, 43.6, 74.2 (aliph.C) ; 115.3, 122.1, 122.5, 126.7, 131.8, 132.4 (tertiary arom. C) ; 120.6, 126.7, 148.1, 148.4, 155.4, 163.0 (quaternary arom. C) ; 164.2, 164.3, 174.6 (PhCOO)。^{MS} m/z [M⁺] = 644。

2.3.4 化合物〈4M〉：2, 5-bis-[4'-(heptyloxy)-phenyl-4-carbonyl]-1,4;

3,6-dianhydride -D-sorbitol 之合成

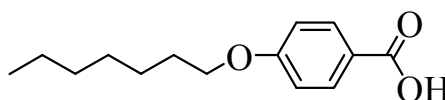


1. 化合物〈15〉 methyl 4-(heptyloxy) benzoate 之合成。



將 (5 g, 27.9 mmol) 的 1-bromoheptane 與 (4.2 g, 27.9 mmol) 的 methyl-4-hydroxybenzoate, 以及 (11.6 g, 83.7 mmol) 的 potassium carbonate 溶於 acetone (50 mL) 中, 並加入 (1.4 g, 8.4 mmol) potassium iodide, 攪拌後加熱至迴流 6 小時。反應完成後過濾除去 K_2CO_3 。將溶劑丙酮除去後, 加入乙酸乙酯及飽和碳酸氫鈉水溶液萃取再以飽和食鹽水清洗, 所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥並過濾後濃縮, 以管柱層析法 (沖提液: Hexane) 純化。得到化合物〈15〉為褐色固體, 得 6.5 g, 產率 93%。 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 300 MHz): δ = 0.83~0.88 (t, 3H, CH_3), 1.30~1.44 (m, 8H, $(CH_2)_4CH_3$), 1.76~1.83 (m, 2H, $PhOCH_2CH_2$), 3.85 (s, 1H, $COOCH_3$), 3.95~3.99 (t, 2H, $Ph-OCH_2$), 6.86~6.90 (d, 2H, aromatic proton), 7.94~7.97 (d, 2H, aromatic proton)。

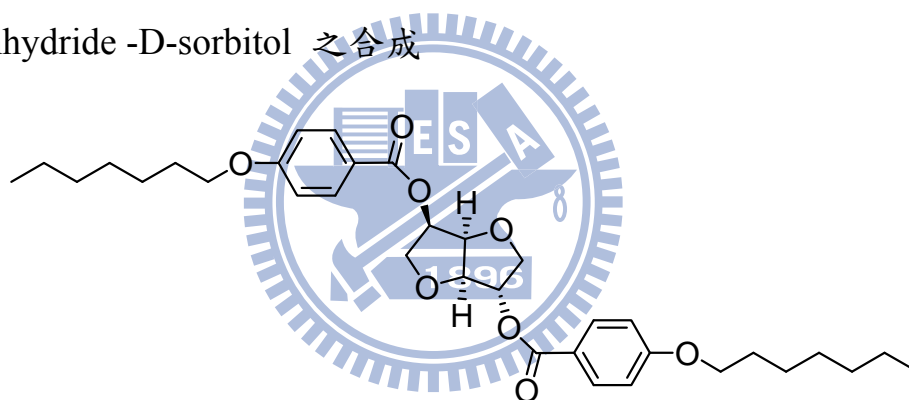
2. 化合物〈16〉 4-(heptyloxy) benzoic acid 之合成。



取化合物〈15〉 (8 g, 52.6 mmol) 及 (4.2 g, 105.2 mmol) 的 potassium hydroxide 溶於 tetrahydrofuran (30 mL) 和水 (10 mL)

混和溶液中，加熱至 80 °C 8 小時後將 THF 溶液以旋轉濃縮機移除並滴入 10 % HCl_(aq)直到溶液 PH = 6。所得固體過濾後以水清洗並真空乾燥之，得到白色固體 5.8 g，產率 80%。¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 0.83~0.88 (t, 3H, CH₃), 1.30~1.44 (m, 8H, (CH₂)₄CH₃), 1.76~1.83 (m, 2H, PhOCH₂CH₂), 3.95~3.99 (t, 2H, PhOCH₂), 6.88~6.91 (d, 2H, aromatic proton), 8.01~8.04 (d, 2H, aromatic proton)。

3. 化合物〈4M〉：2, 5-bis-[4'-(heptyloxy)-phenyl-4-carbonyl]-1,4; 3,6-dianhydride -D-sorbitol 之合成

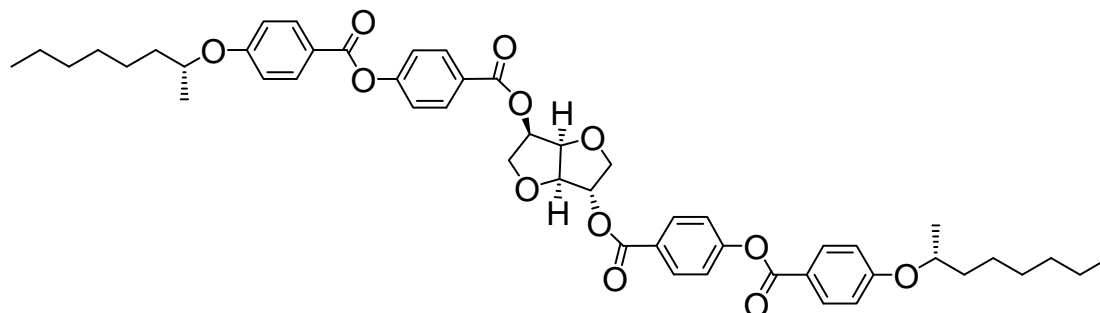


化合物〈17〉：將〈16〉 4-heptoxybenzoic acid (1 g, 4.2 mmol) 與 Isosorbide (0.3 g, 2.1 mmol) 以 10 mL dichloromethane 溶解，再加入 4-Dimethylaminopyridine (0.08 g, 0.6 mmol) 及 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl carbodiimide hydrochloride) (0.5 g, 2.5 mmol) 於室溫下反應 16 小時，反應結束後將溶劑抽乾，再滴入甲醇中出現白色沉澱，過濾收集白色沉澱，以管柱層析法純化 (沖提液：EA / Hexane = 1 : 1)，得化合物〈17〉為白色固體，得 0.38 g，產率 31%。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz , CDCl_3 , TMS) : $\delta=0.85\sim0.89$ (t, 6H, CH_3) ,
 1.22~1.55 (m, 16H, $(\text{CH}_2)_4$) , 1.76~1.8 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) ,
 3.96~4.01 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) , 4.03~4.09 (m, 4H,
 COOCHCH_2) , 4.64~4.66 (d, 1H, COOCHCH) , 4.99~5.03 (t, 1H,
 COOCHCH) , 5.36~5.38 (q, 1H, COOCH) , 5.43~5.44 (s, 1H, COOCH) ,
 6.86~6.88 (d, 2H, aromatic proton) , 6.88~6.91 (d, 2H, aromatic proton) ,
 7.92~7.95 (d, 2H, aromatic proton) , 7.98~8.01 (d, 2H, aromatic proton) 。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz , CDCl_3 , TMS) : $\delta=14.1, 22.6, 25.9, 29, 29.1, 31.7,$
 68.2 (aliph.C) ; 70.7, 73.6 (secondary arom. C) ; 74.2, 78.1, 81.2, 86.2
 (tertiary arom. C) ; 114.1, 114.1, 131.8, 131.8 (arom. C) ; 121.5, 121.5,
 163.3, 163.3 (quaternary arom. C) ; 165.4, 165.7 (PhCOO) 。 MS m/z [M+]
 =583 。

**2.3.5 化合物〈5M〉: 2,5-bis- {4'-[[(1R)-1-methylheptoxy]benzoyl]oxy
 -phenyl-4-carbonyl } -1,4; 3,6-dianhydride -D-sorbitol 之合成**



化合物〈18〉：將化合物〈6〉（0.3 g，0.8 mmol）與 Isosorbide（0.06 g，0.4 mmol）以 10 mL dichloromethane 溶解，再加入 4-Dimethylaminopyridine（0.02g，0.2 mmol）及 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl carbodiimide hydrochloride)（0.1 g，0.5 mmol）於室溫下反應 16 小時，反應結束後將溶劑抽乾，再滴入甲醇中使出現白色沉澱，抽氣過濾收集白色沉澱，以管柱層析法純化（沖提液：EA/Hexane=1：4），得化合物〈18〉為白色固體，得 0.3 g，產率 80%。¹H-NMR（300 MHz，CDCl₃，TMS）：δ=0.84~0.89（t，6H，CH₃），1.27~1.33（m，16H，-(CH₂)₄-CH₃），1.38~1.42（d，6H，PhO-CH-CH₃），1.57（m，4H，PhO-CH-CH₂），4.05~4.11（m，4H，PhO-CH₂，PhCOOCHCH₂），4.46~4.48（m，2H，PhCOOCHCH₂），4.67~4.68（d，1H，PhCOOCHCH₂），5.06（t，1H，PhCOOCHCH₂），5.41~5.49（m，2H，PhCOOCH₂），6.92~6.95（d，4H，aromatic protons），7.26~7.31（m，4H，aromatic protons），8.06~8.16（m，8H，aromatic protons）。¹³C-NMR（75 MHz，CDCl₃，TMS）：δ=14.1，19.6，22.6，25.4，29.2，31.7，36.3，74.2（aliph.C）；70.8，73.5（secondary C）；74.6，78.5，81.1，86.2（tertiary C）；115.2，115.2，120.6，120.6，131.4，131.4，132.4，132.4（tertiary arom. C）；121.9，126.7，155.1，163（quaternary arom. C）；163，163（PhCOO）。MS m/z [M⁺]=852。

第三章 結果與討論

3.1 各化合物液晶相溫度探討

本實驗合成了五個具光學活性之化合物。下表是化合物 1M~5M 於 DSC 測得液晶相變化之溫度與焓值。

表 3-1 液晶相轉移溫度及焓值

Compound	Heating, °C, (ΔH , Kcal/mol)
	Cooling, °C, (ΔH , Kcal/mol)
1M	Cr -8.18 (-2.456) Ch 29.37 (4.865) I
	I 31.69 (-0.729) Ch 16.17 (-0.043) Cr
2M	Cr <25 Ch ^a 98.6 (0.863) I
	I 104.3(0.073) N* ^a 85 BPIII* ^a 60 BPI* ^a 45 Ch ^a 25> Cr
3M	Cr 86.2 (6.571)Ch 98.5 (0.221) N*240.8 (0.533) I
	I 242.3 (-0.473) N* 99 (-0.246) Ch 55 (-0.883) Cr
4M	Cr 84.4 (10.396) Tg 93.5 (5.422)
	Tg 74.1 (-11.249)
5M	Cr 30.3 (3.275) Tg
	Tg 36.5 (-3.738) Cr

a表示由POM觀察測得

由化合物結構來討論，化合物1M~3M為棒狀結構的分子其較容易呈現出液晶相，並且由於結構中的光學活性中心而有膽固醇型液晶相的產生。化合物1M由於兩端末端基上各具有甲基的側取代影響以致於其熔點及澄清點溫度偏低。化合物2M澄清點溫度提高到100 °C並且於降溫中可以觀察到BP III* 以及BP I*的液晶相。化合物3M在末端基引進了六元環烷基結構，其澄清點提高至242 °C熔點維持在55 °C，

具有五個系列中最寬廣的液晶相溫度。化合物4M及5M為中心具有光學活性的雙環結構，其中5M具有軟晶態然而4M卻不具液晶相。

3.2 各化合物摻混及相變化溫度探討

本研究將合成出的各化合物藉由摻混市售向列型液晶誘導出藍相，並使藍相溫度範圍增廣。本實驗以合成之旋光性物質化合物1M~5M 及商業級旋光性化合物 S811(Merck)分別與向列型液晶為 host 混合。向列型液晶為下列五種：E7、ZLI-5600、NCTU1、NCTU2、NCTU3，其物理性質如表 3-2。以分別具有不同之 Δn (birefringence；雙折射率) 及 $\Delta\epsilon$ (dielectric anisotropy；介電異方性) 之市售液晶，藉此探討 host 液晶對藍相之影響。此外實驗中低 HTP 旋光性物質 1M~3M 以 30 wt % 做為摻混比例，高 HTP 旋光性物質 4M 及 5M 以 1~7 wt % 不同比例摻混。

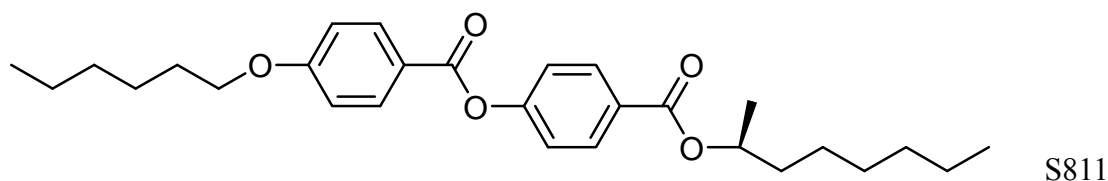


表3-2 市售液晶之物理性質比較

LC	E7	ZLI-5600	NCTU1	NCTU2	NCTU3
Δn	0.22	0.15	0.16	0.18	0.26
$\Delta\epsilon$	13.8	8.3	6.2	5.1	10.3

3.2.1 偏光顯微鏡下觀察各化合物混合後之液晶相變化

我們以合成出的旋光性化合物 1M~5M 分別與五種不同 host 液晶混合，於偏光顯微鏡下觀察之液晶相變化，詳細資料如下表：

表3-3 化合物S811混合後於POM觀察之液晶相溫度

chiral dopant	chiral dopant wt%	host LC	LC phase
S811	30%	E7	Cr < 25 °C SmA* 31 °C BPI 36 °C Ch 37 °C I I 33 °C Ch 30 °C SmA* 25 °C > Cr
S811	30%	ZLI-5600	Cr < 25 °C TGBA* 33 °C Ch 57 °C I I 55 °C Ch 50 °C BP III 25 °C > Cr
S811	30%	NCTU-1	Cr < 25 °C Ch 50 °C I I 54 °C Ch 45 °C BP II 35 °C Ch > 25 °C Cr
S811	30%	NCTU-2	Cr < 25 °C SmA* 38 °C Ch 64 °C I I 62 °C Ch 60 °C BPI 48 °C SmA* 25 °C > Cr
S811	30%	NCTU-3	Cr < 25 °C Ch 56 °C I I 57 °C Ch 25 °C > Cr

表3-3是以S811與五種液晶混合結果，其中與ZLI-5600混合得到最大的藍相溫度範圍約25 °C且為BP III*。NCTU-1為host混合後於降溫下得到10 °C BP II*液晶相，然而host為NCTU-2時卻得到BPI*分佈溫度為48 °C~60 °C。與E7混合得到5 °C藍相範圍。NCTU-3為此系列中雙折射率最高的材料但與S811的搭配並無藍相的出現。根據表3-2與表3-3綜合結果顯示旋光物S811與五種向列型液晶混合結果隨著液晶的雙折射率越小出現藍相溫度範圍越廣。

表3-4 化合物3M混合後於POM觀察之液晶相溫度

chiral dopant	chiral dopant wt%	host LC	LC phase
3M	30%	E7	Cr < 25 °C Ch 100 °C N* 137 °C I I 135 °C N* 100 °C Ch 25 °C > Cr
3M	30%	ZLI-5600	Cr < 25 °C Ch 165 °C N* 200 °C I I 198 °C Ch 53 °C BP I 43 °C Ch 25 °C > Cr
3M	30%	NCTU-1	Cr < 25 °C N* 35 °C Ch 120 °C N* 142 °C I I 143 °C N* 110 °C Ch 25 °C > Cr
3M	30%	NCTU-2	Cr < 25 °C Ch 210 °C I I 212 °C Ch 175 °C BP III 80 °C Ch 25 °C > Cr
3M	30%	NCTU-3	Cr < 25 °C Ch 199 °C I I 190 °C Ch 25 °C > Cr

表3-4為3M與五種液晶混合結果，化合物3M的液晶相範圍為86 °C~240 °C，其高熔點及寬廣的溫度範圍與室溫液晶混合後明顯增廣液晶溫度範圍，也使得藍相出現的溫度範圍增廣。Host為ZLI-5600混合後於53 °C下得到藍相範圍10 °C，而host為NCTU-2混合後於高溫175 °C下得到藍相範圍達95 °C，且屬於BP III*結構。Host液晶NCTU-2為其中介電異方性最低者。

比較兩者以30 %作為混合比例之S811與化合物3M，兩者之HTP分別為333 μm^{-1} 及62 μm^{-1} ，旋光物S811具有較大的HTP容易誘導出藍相。這兩種旋光物質皆在ZLI-5600、NCTU-2混合中出現藍相，且具有較高藍相溫度範圍，這兩種液晶分別具有較低的雙折射率及介電異方性。

表3-5 化合物4M混合後於POM觀察之液晶相溫度

	chiral dopant	chiral dopant wt%	host LC	LC phase
4A-1	4M	7%	E7	Cr < 25 °C Ch 54 °C I I 53 °C Ch 25 °C > Cr
4A-2	4M	5%	E7	Cr < 25 °C N* 53 °C I I 53 °C N* 25 °C > Cr
4A-3	4M	3%	E7	Cr < 25 °C Ch 55 °C I I 53 °C Ch 25 °C > Cr
4A-4	4M	1%	E7	Cr < 25 °C Ch 55 °C I I 56 °C N* 25 °C > Cr
4B-1	4M	7%	ZLI-5600	Cr < 25 °C Ch 53 °C BPI 63 °C N* 82 °C I I 82 °C N* 60 °C BPI 25 °C > Cr
4B-2	4M	5%	ZLI-5600	Cr < 25 °C Ch 50 °C BPⅢ 75 °C N* 82 °C I I 83 °C N* 65 °C BPⅢ 25 °C > Cr
4B-3	4M	3%	ZLI-5600	Cr < 25 °C Ch 83 °C I I 82 °C Ch 25 °C > Cr
4B-4	4M	1%	ZLI-5600	Cr < 25 °C Ch 86 °C I I 84 °C Ch 25 °C > Cr
4C-1	4M	7%	NCTU-1	Cr < 25 °C Ch 86 °C I I 83 °C Ch 60 °C BPⅡ 25 °C > Cr
4C-2	4M	5%	NCTU-1	Cr < 25 °C Ch 83 °C I I 80 °C N* 65 °C BPI 25 °C > Cr
4C-3	4M	3%	NCTU-1	Cr < 25 °C Ch 82 °C I I 82 °C Ch 65 °C SmA* 25 °C > Cr
4C-4	4M	1%	NCTU-1	Cr < 25 °C SmA* 67 °C Ch 78 °C I I 78 °C Ch 60 °C SmA* 25 °C > Cr
4D-1	4M	5%	NCTU-2	Cr < 25 °C Ch 105 °C I I 106 °C N* 85 °C BPⅢ 25 °C > Cr
4D-2	4M	3%	NCTU-2	Cr < 25 °C Ch 116 °C I I 113 °C Ch 25 °C > Cr
4E-1	4M	5%	NCTU-3	Cr < 25 °C Ch 95 °C I I 93 °C N* 60 °C Ch 25 °C > Cr
4E-2	4M	3%	NCTU-3	Cr < 25 °C Ch 92 °C I I 90 °C N* 65 °C BPI 25 °C > Cr

表3-5為化合物4M以1~7%不等之比例混合host液晶的結果，其中4M比例越高即HTP越大。Host為E7混合後並無藍相出現，僅為一般膽固醇相。Host為ZLI-5600、NCTU-1、NCTU-2混合後，以5%旋光性添加物較容易出現藍相，且藍相溫度範圍皆超過35°C。

旋光性物質4M以7%與host ZLI-5600混合後於降溫60°C下得到35°C藍相範圍，以5%與host ZLI-5600混合後於65°C下得到40°C藍相範圍，皆屬於BP I*，而比例1%及3%無出現藍相，以5%混合比例下得到較大藍相範圍。旋光性物質4M以7%與host NCTU-1混合後於降溫60°C下得到35°C藍相範圍，以5%與host NCTU-1混合後於65°C下得到40°C藍相範圍，皆屬於BP I*，而比例1%及3%無出現藍相，以5%混合比例下得到較大藍相範圍。化合物4M以5%與host NCTU-2混合後於85°C下得到60°C藍相範圍，屬BP III*結構。化合物4M以3%與host NCTU-3混合後於65°C下得到40°C藍相範圍，屬於BP I*結構。

表3-6 化合物5M混合後於POM觀察之液晶相溫度

	chiral dopant	chiral dopant wt%	host LC	LC phase
5A-1	5M	7%	E7	Cr < 25 °C Ch 56 °C I I 55 °C Ch 25 °C > Cr
5A-2	5M	5%	E7	Cr < 25 °C Ch 55 °C I I 55 °C N* 48 °C Ch 25 °C > Cr
5A-3	5M	3%	E7	Cr < 25 °C Ch 58 °C I I 56 °C Ch 25 °C > Cr
5A-4	5M	1%	E7	Cr < 25 °C Ch 58 °C I I 55 °C Ch 25 °C > Cr
5B-1	5M	7%	5600	Cr < 25 °C Ch 120 °C I I 118 °C N* 70 °C BPI 25 °C > Cr
5B-2	5M	5%	5600	Cr < 25 °C Ch 105 °C I I 102 °C N* 72 °C BPI 25 °C > Cr
5B-3	5M	3%	5600	Cr < 25 °C Ch 98 °C I I 98 °C N* 77 °C BP III 25 °C > Cr
5B-4	5M	1%	5600	Cr < 25 °C Ch 98 °C I I 95 °C N* 75 °C BPI 25 °C > Cr
5C-1	5M	7%	NCTU1	Cr < 25 °C Ch 75 °C I I 72 °C N* 68 °C BP II 55 °C Ch 25 °C > Cr
5C-2	5M	5%	NCTU1	Cr < 25 °C Ch 78 °C I I 76 °C N* 73 °C BPI 56 °C Ch 25 °C > Cr
5C-3	5M	3%	NCTU1	Cr < 25 °C SmC* 77 °C I I 76 °C SmA* 25 °C > Cr
5C-4	5M	1%	NCTU1	Cr < 25 °C SmA* 75 °C I I 73 °C SmA* 25 °C > Cr
5D-1	5M	5%	NCTU2	Cr < 25 °C Ch 109 °C I I 107 °C SmA 86 °C BPI 74 °C Ch 25 °C > Cr
5D-2	5M	3%	NCTU2	Cr < 25 °C Ch 120 °C I I 116 °C SmA 90 °C BPI 60 °C Ch 25 °C > Cr
5E-1	5M	5%	NCTU3	Cr < 25 °C N* 105 °C I I 103 N* 25 °C > Cr
5E-2	5M	3%	NCTU3	Cr < 25 °C Ch 96 °C I I 94 °C N* 25 °C > Cr

表 3-6 為化合物 5M 以 1~7 % 不等之比例混合五種 host 液晶，添加旋光性物質比例越高表示 HTP 越大。Host 為 ZLI-5600 添加 3 % 之化合物 5M 混合後於 77 °C 下得到 52 °C 藍相範圍，屬 BP III* 結構。Host 為 ZLI-5600 分別以 1 %、3 %、7 % 化合物 5M 混合後得到 50 °C、47 °C、45 °C 藍相範圍，藍相溫度為 25 °C ~75 °C，皆為 BP I* 結構。Host 為 NCTU-1 添加 7 % 化合物 5M 混合後於 68 °C 下得到 13 °C 藍相範圍，以 5 % 混合後於 73 °C 下得到 17 °C 藍相範圍，兩者皆屬 BP I* 結構。Host 為 NCTU-2 以 5 % 化合物 5M 混合後於 86 °C 下得到 12 °C 藍相範圍，以 3% 混合後於 90 °C 下得到 30 °C 藍相範圍。由上述結果得知，host 為 ZLI-5600、NCTU-2 混合中添加低比例（1~3 %）之化合物 5M 即出現藍相，且有趨寬廣的藍相範圍，表示化合物 5M 在結構上具光學活性的雙環及兩端末端基上各具有甲基的側取代對於誘導藍相有明顯的貢獻。

綜合表 3-5 及表 3-6 得知，化合物 4M 及 5M 皆在 ZLI-5600、NCTU-1、NCTU-2 混合中出現藍相，且皆在誘導藍相的最低混合比例中得到最寬廣的藍相範圍。此外我們發現在其中兩種 host 液晶混合中，得到藍相需要較高比例的化合物 4M，而需較低比例的化合物 5M。因兩者化合物有相同的 HTP，從結構中發現化合物 5M 兩末端基上甲基的側取代對於藍相的誘導是有幫助的。

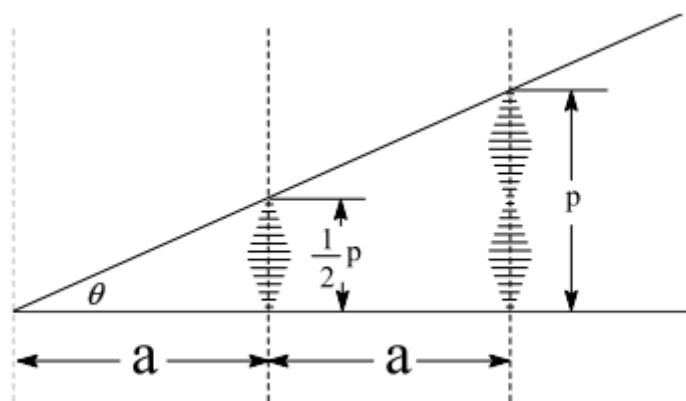
3.3 chiral dopant 螺距及 HTP 測量

膽固醇液晶具有螺旋狀分子排列的特性，而螺旋狀排列造成選擇性光散亂的現象。膽固醇結構上的旋光性分為左旋光或右旋光，旋光性決定光的反射或者出射。旋光性的能力之扭轉程度 HTP (扭轉能力，helical twisting power) 來表示，HTP 與 pitch (螺距) 成反比。Cell 製備：以 1% 化合物與 ZLI-5600 混合，並灌入 wedge cell 中平放一段時間，以偏光顯微鏡觀察並測量 pitch。

$P = 2a \times \tan\theta$ a : POM 下觀察之線距寬/放大倍率，

$HTP = 1 / (\text{wt } \% \times P)$

本實驗所使用的 Wedge Cell 之 $\tan\theta = 0.01937$ ，所以 $P = 0.03874a$ ，



由上圖得 $\tan\theta = (1/2P)/a$ $P = 2a \tan\theta$

圖3-1 Wedge Cell測量pitch原理

將各化合物利用 wedge cell 經 POM 觀察測得之 pitch 及計算之

HTP 如下表：

表 3-7 化合物 1M~5M 及 S811 之 Pitch 及 HTP

compound	Pitch (μm)	HTP (μm^{-1})
S811	9.03	11.1
1M	38.74	2.58
2M	15.49	6.45
3M	48.04	2.08
4M	1.94	51.63
5M	1.74	57.36

由表 3-7 得知化合物 2M 之 HTP 介於 S811 及 1M / 3M 之間。化合物 1M 及 3M 皆具有低 HTP，且兩者相近。相較於 1M / 2M / 3M，S811 具有較高的 HTP。此外化合物 4M 及 5M 具有高 HTP，且兩者亦相近。化合物 2M 於單一化合物下即得到 BP III* 結構。化合物 1M 與 3M 的 HTP 相近，3M 與 NCTU-2 混合後得到 BP II*，由於 1M 溫度過低觀察不易故不加以討論。S811 分別與四種 host 液晶混合後得到藍相。化合物 4M 以比例分別與四種 host 液晶混合後皆得到藍相，而化合物 5M 以比例分別與三種 host 液晶混合後亦得到藍相。HTP 的大小影響了藍相的誘導結果，而在本實驗中以混合不同比例改變 HTP 的大小。我們將化合物添加之比例換算成 HTP 的大小，如表 3-8。

表 3-8 各添加比例旋光物之換算 HTP

HTP(μm^{-1})	1%	3%	5%	7%	30%
S811					333
3M					62
4M	52	155	258	361	
5M	57	172	287	402	

由表 3-8 得知本實驗中各配方之 HTP 範圍為 52~402 μm^{-1} 。S811 混合比例 30 % 之 HTP 大小相當於 7% 之 4M / 5M，而 3M 混合比例 30 % 之 HTP 大小相當於 1% 之 4M / 5M。此外 4M / 5M 混合比例 3 % 及 5 % 之 HTP 介於 S811 及 3M 之間。得知 HTP 後我們將各混合配方中所得藍相之溫度範圍做整理，見表 3-9、表 3-10。

表 3-9 化合物 S811 及 3M 各與 host 液晶混合後之液晶相及藍相溫度

(1)淺灰色部分表示液晶相範圍，(2)灰色部分表示藍相 BP I * 及 BP II

, (3)黑色部分表示藍相 BP III。

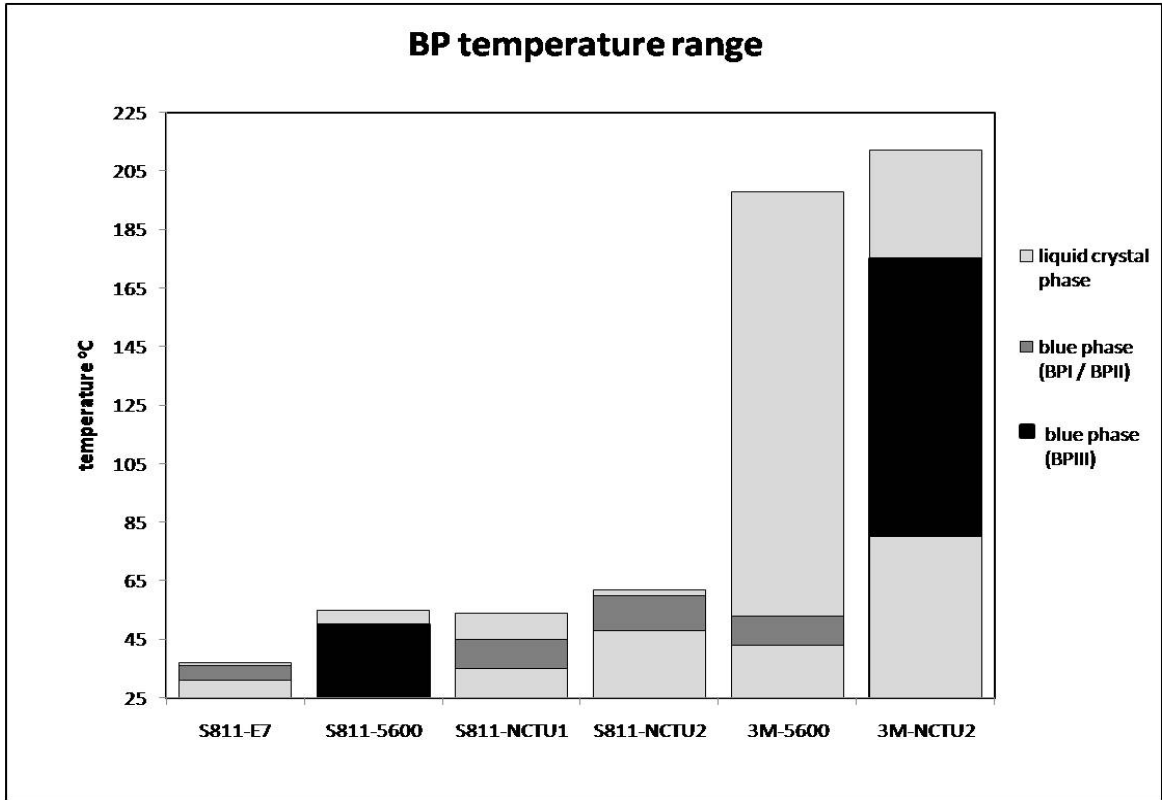
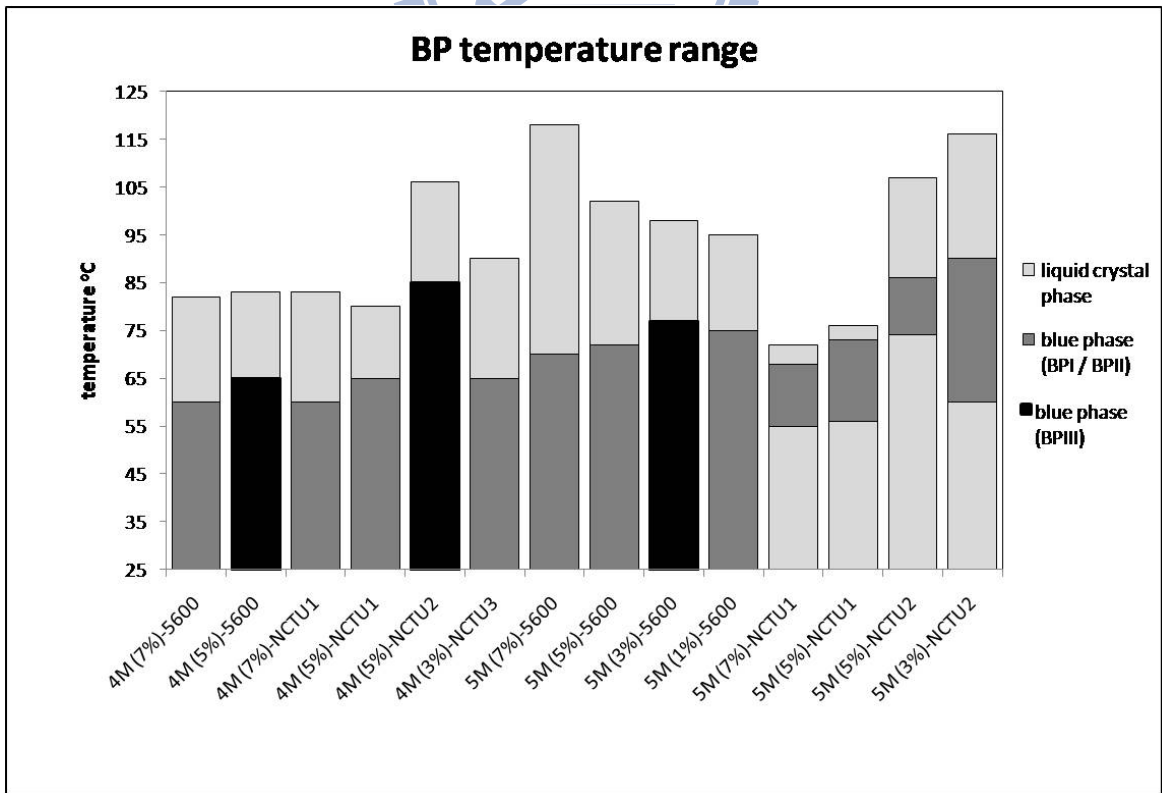


表 3-10 化合物 4M 及 5M 各與 host 液晶混合後之液晶相及藍相溫度



由表 3-9, 3-10 得知：

表 3-9 S811 與 各 host 液晶混合後，液晶相溫度皆低於 65°C ，液晶相範圍 40°C 。而 3M 與各 host 液晶混合後，液晶相溫度可達 210°C ，液晶相範圍 185°C 。在比較各混合結果中出現 BP III* 之溫度範圍皆寬廣於 BP I*、BP II*，在此僅討論 BP III* 結果。總合兩者旋光物混合結果來說 S811 混合後之液晶相溫度過低，但其藍相 (BP III*) 溫度範圍涵蓋室溫。反觀 3M 混合後得到寬廣的液晶相範圍並涵蓋室溫至高溫範圍，但藍相 (BP III*) 範圍出現在高溫範圍 $198^{\circ}\text{C}\sim 53^{\circ}\text{C}$ 。雖然具有寬廣的液晶相及藍相範圍，若要適用液晶顯示器必須將藍相溫度調整至室溫範圍。

比較表 3-10 中 4M 及 5M 分別混合各 host 液晶後之結果。當 host 為 NCTU-1 時混合 4M 較混合 5M 得到較寬廣之藍相範圍，而 host 為 NCTU-2 時結果相同。比較 4M 及 5M，當 host 液晶為 5600 時與 5M 混合後得到較廣之液晶相，因此藍相範圍也較廣。與 4M 混合後出現藍相範圍皆超過 30°C ，並涵蓋室溫範圍，此外 5M 也有超過 10°C 藍相範圍。其中出現 BP III* 之溫度範圍皆寬廣於 BP I*、BP II*。得到 BP III* 的比例如下：(1) 4M 以 5% 與 host 5600 混合後出現藍相範圍 40°C ，液晶相範圍在 $25^{\circ}\text{C}\sim 83^{\circ}\text{C}$ ，(2) 4M 以 5% 與 host NCTU-2 混合後出現藍相範圍 60°C ，液晶相範圍在 $25^{\circ}\text{C}\sim 106^{\circ}\text{C}$ ，(3) 5M 以 3%

與 host 5600 混合後出現藍相範圍 52 °C，液晶相範圍在 25 °C~98 °C。比較以上三種混合比例，藍相範圍皆涵蓋室溫且液晶相範圍皆超過 80 °C。其中比例(1)及(3)之 host 液晶皆為 ZLI-5600，具有相近的藍相範圍。比例(2)有最寬廣之液晶相範圍，及最寬廣之藍相範圍。比較 4M 及 5M 混合結果得到藍相之旋光性物質比例中，與最低比例混合後得到最寬的藍相範圍。而相較於 4M，旋光性物質 5M 以較低混合比例可誘導出藍相。

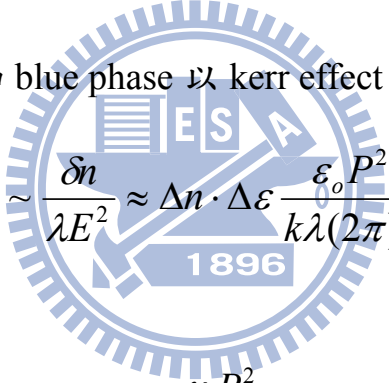
綜合表 3-9 及 3-10 出現 BPⅢ*之混合液晶以 host 區分可分為，ZLI-5600 及 NCTU-2。ZLI-5600 與 30% 之 S811 混合得到 25 °C 藍相範圍，與 5 %之 4M 混合得到 40 °C，與 3 %之 5M 混合得到 52 °C。NCTU-2 與 30 %之 3M 混合得到 95 °C 藍相範圍，與 5 %之 4M 混合得到 60 °C。其中化合物 4M 以 5 %比例在兩種 host 液晶混合後皆得到 BPⅢ*。這兩種 host 液晶 isotropic 溫度分別為 88 °C 及 130 °C，ZLI-5600 溫度較低，所以得到之液晶相溫度及藍相範圍皆有比例上差異無法相比較。以 HTP 來探討，以混合 ZLI-5600 結果來說，各混合之旋光性物質 HTP 如下，30 % 之 S811 為 $333\mu\text{m}^{-1}$ ，5 % 之 4M 為 $258\mu\text{m}^{-1}$ ，3 % 之 5M 為 $172\mu\text{m}^{-1}$ 。以混合 NCTU-2 結果來說，混合之旋光性物質 HTP 如下，30 % 之 3M 為 $62\mu\text{m}^{-1}$ ，5 % 之 4M 為 $258\mu\text{m}^{-1}$ 。表示對兩種 host 液晶而言誘導出 BPⅢ*所需要之 HTP 大小不

同，我們僅以單一 host 來說明，以 ZLI-5600 而言以 HTP $172\sim 333\mu\text{m}^{-1}$ 較能夠誘導出 BP III*，而 NCTU-2 以 HTP 介於 $62\sim 258\mu\text{m}^{-1}$ 。

實驗中旋光性物質混合於 host 液晶 ZLI-5600、NCTU-1、NCTU-2 中較能夠得到藍相，其中與 ZLI-5600、NCTU-2 混合得到 BP III*。我們比較各 host 液晶之差異，發現這兩種液晶相較於其他三種分別有最低的 Δn (birefringence ; 雙折射率)和 $\Delta\epsilon$ (dielectric anisotropy ; 介電異方性)，雙折射率為 0.15，介電異方性為 5.1。

3.4 Kerr effect

由文獻中^[19-20]得知 blue phase 以 kerr effect 量化，公式如下：



$$K \sim \frac{\delta n}{\lambda E^2} \approx \Delta n \cdot \Delta\epsilon \frac{\epsilon_0 P^2}{k\lambda(2\pi)^2}$$

$$\tau \approx \frac{\gamma_1 P^2}{k(2\pi)^2}$$

δn – induced birefringence

E – electric field

Δn – intrinsic birefringence

$\Delta\epsilon$ – dielectric anisotropy

k – elastic constant

P – pitch length

τ – response time

由文獻中得知藍相液晶材料使用於 IPS(In-plane switching) mode 液晶顯示器，屬於 normal black mode。材料在未受到電場時為 amorphous，受到電場大小控制後雙折射率改變，為 δn (induced birefringence)。由上述公式可知，kerr effect 於 δn 成正比而與電場平方成反比。若不考慮電場因素將公式經推導為 Kerr effect 正比於 Δn (intrinsic birefringence)、 $\Delta \epsilon$ (dielectric anisotropy) 及 pitch 平方。我們由 3.3 章節中得知實驗中誘導出藍相的 host 液晶特性為 $\Delta n=0.15$ ， $\Delta \epsilon=5.1$ ，皆未能符合公式期望 Kerr effect 趨大。以面板設計考量除了控制電壓趨小外，另外需考慮反應速度。反應速度公式說明與黏度成正比且與 pitch 平方成正比。以 Kerr effect 公式來說當降低電壓則 Kerr effect 值增大，而欲增大 Kerr effect 可藉由增大 pitch。但對於反應速度公式來說當 pitch 增大會造成反應速度變慢。所以考量電壓及反應速度兩者後，得之 pitch 之大小需為在一定範圍中。且文獻中提到當 pitch 過大使 Bragg diffraction 出現在可見光區，造成面板對比度下降。當然除了 pitch 之外，若要調整 Kerr effect 可在維持藍相穩定性的條件下藉由增加 Δn 、 $\Delta \epsilon$ 或降低 k (elastic constant) 著手設計材料。

第四章 結論

本實驗成功合成出1M~5M五種具光學活性之化合物，其中1M~3M為低HTP($2\sim7\ \mu\text{m}^{-1}$)，4M~5M為高HTP($51\sim57\ \mu\text{m}^{-1}$)。1M~3M皆有膽固醇液晶相，液晶相溫度範圍分別為 $-10\sim30\ ^\circ\text{C}$ ， $25\sim98\ ^\circ\text{C}$ ， $86\sim240\ ^\circ\text{C}$ 。其中化合物2M屬室溫液晶，它在單一化合物存在下即得到藍相並有 $25\ ^\circ\text{C}$ 藍相範圍，結構為BP III*。

化合物S811、3M、4M、5M藉由混合方式誘導出藍相，以五種不同的nematic液晶做為host成功誘導出藍相並得到寬廣的藍相範圍。化合物3M本身具有最寬廣的液晶相範圍，以3M (30 %)與host液晶NCTU-2 (70 %)混合後液晶相範圍為 $25\sim212\ ^\circ\text{C}$ ，而誘導出BP III*藍相範圍最寬廣達 $95\ ^\circ\text{C}$ 。化合物4M (5 %)與host液晶NCTU-2混合後液晶相範圍為 $25\sim106\ ^\circ\text{C}$ 並得到 $60\ ^\circ\text{C}$ 之BP III*藍相範圍。而化合物4M (5 %)與host液晶ZLI-5600混合後液晶相範圍為 $25\sim83\ ^\circ\text{C}$ 並得到 $40\ ^\circ\text{C}$ 之BP III*藍相範圍。化合物5M (3 %)與host液晶ZLI-5600混合後液晶相範圍為 $25\sim98\ ^\circ\text{C}$ 並得到 $52\ ^\circ\text{C}$ 之BP III*藍相範圍。而商業級旋光物質S811 (30 %)與host液晶ZLI-5600混合後液晶相範圍為 $25\sim55\ ^\circ\text{C}$ 並得到 $25\ ^\circ\text{C}$ 之BP III*藍相範圍。本實驗中合成之化合物與商業用旋光性物質S811比較，以本實驗中合成之化合物具有較寬廣的液晶相範圍及藍相範圍。

各化合物混合結果中，以host液晶ZLI-5600及NCTU-2較容易誘導出藍相BP III*並且得到寬廣的藍相範圍。這兩種host液晶分別有五種中最小的雙折射率及介電異方性。由結果與討論3.4得知提高Kerr effect可降低面板驅動電壓，Kerr effect與雙折射率及介電異方性成正比。若固定雙折射率及介電異方性下，可調整旋光性物質之螺距及彈性係數，因在考量面板設計之電壓及應答速度下，螺距及彈性係數須介於適當範圍內，若在不影響藍相的情況下亦可藉由增加添加物調整雙折射率、介電異方性及彈性係數。



參考文獻：

1. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **1888**, 9, 421.
2. H. Kelker, P.M. Knoll, *Liq. Cryst.*, **1989**, 5, 19.
3. S. Chandrasekhar, *Liquid crystals*, Cambridge University Press, **1977**.
4. P.J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, **1997**, 79.
5. D. Coates, G.W.G. Gray, *Phys. Lett.*, **1973**, 115
6. I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2003**, 45.
7. H. Kitzerow, C. Bahr, *Chirality in Liquid Crystals*, Springer-Verlag, New York, **2001**, 124.
8. P.P. Crooker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1983**, 98, 31.
9. W.F. Brinkman, P. E. Cladis, *Physics Today*, **1982**, 35, 48.
10. D.C. Wright, N.D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.*, **1989**, 61, 385.
11. D.K. Yang, P.P. Crooker, *Phys.Rev.*, **1987**, 35, 4419.
12. Z. Ge, S. Gauza, M. Jiao, H. Xianyu, S.T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 101104.
13. H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, *nature*, **2002**, 1, 64.
14. H. J. Coles, M. N. Pivnenko, *nature*, **2005**, 436, 997.
15. T. Iwata, K. Suzuki, H. Higuchi and H. Kikuchi, *Liquid Crystals*, **2009**, 36, 947.
16. 張晉彥，「香蕉型液晶之合成及自組裝研究」，國立交通大學，
博士論文，民國九十七年

17. 曾信傑，「紫外光可聚合液晶配方之製備及其作為液晶顯示器光學膜之應用研究」，國立交通大學，碩士論文，民國九十二年
18. 曾育南，「高雙折射率液晶化合物及膽固醇液晶之合成與鑑定」，國立交通大學，碩士論文，民國九十二年
19. S.W. Choi, S. I. Yamamoto, Y. Haseba, H. Higuchi, H. Kikuchi, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 043119.
20. Y. Hisakado, H. Kikuchi, T. Nagamura, T. Kajiyama, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 96.



第五章 附錄

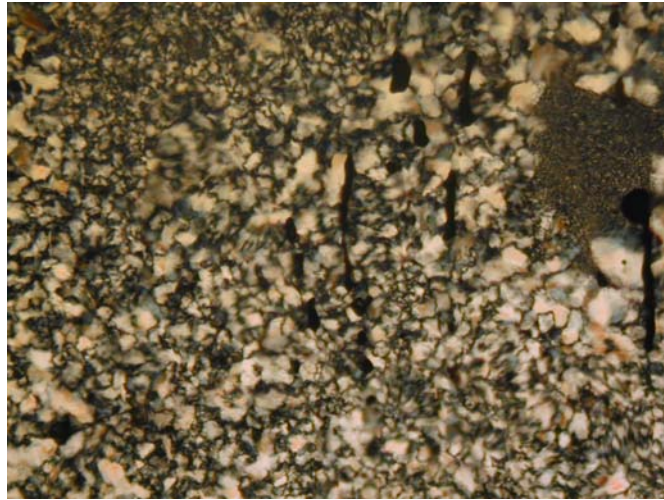


圖 5-1 化合物 1M 於溫度 0°C 下之液晶相紋理圖：

POM 倍率 200X，液晶相 TGBA*

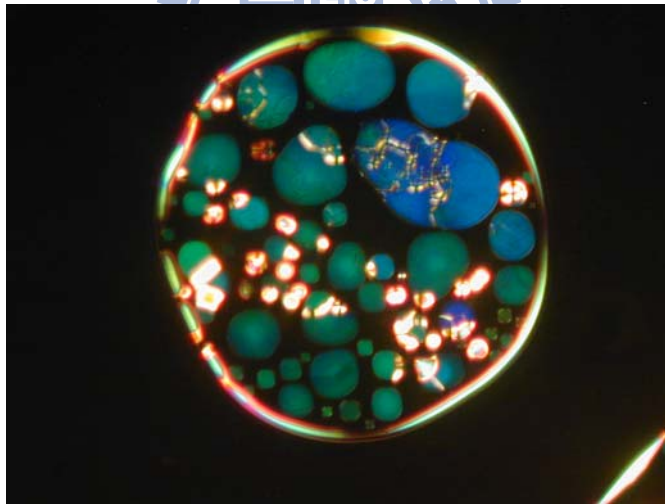


圖 5-2 化合物 2M 於溫度 80°C 下之液晶相紋理圖：

POM 倍率 200X，液晶相 BP III*

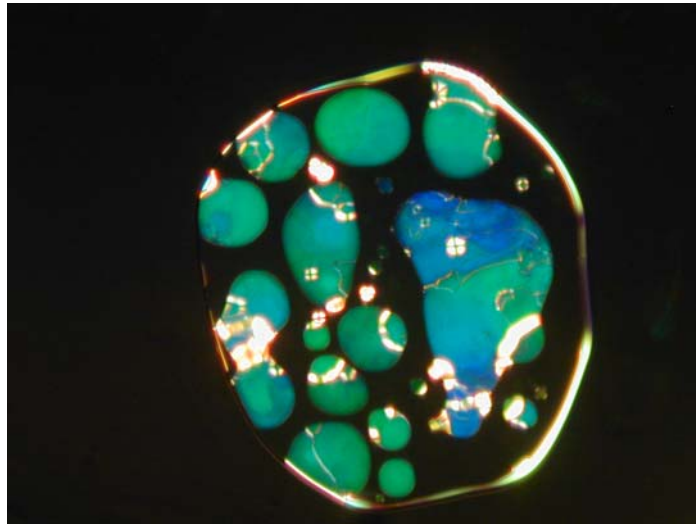


圖 5-3 化合物 2M 於溫度 70°C 下之液晶相紋理圖：

POM 倍率 200X，液晶相 BP III*

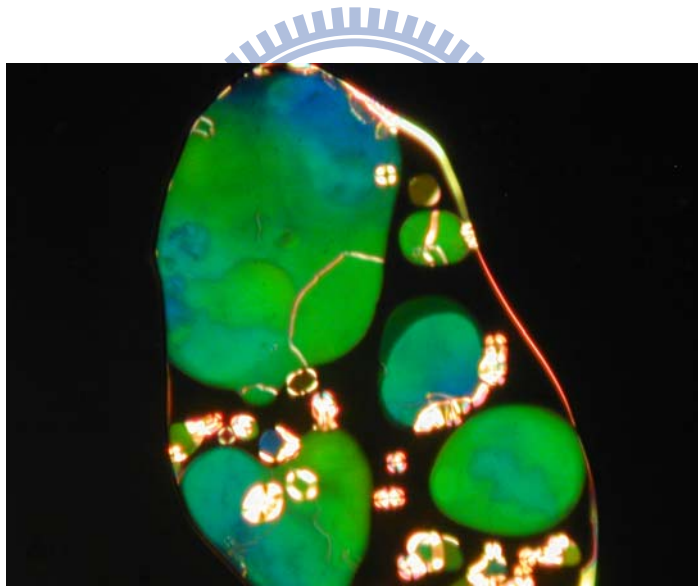


圖 5-4 化合物 2M 於溫度 55°C 下之液晶相紋理圖：

POM 倍率 200X，液晶相 BP I*

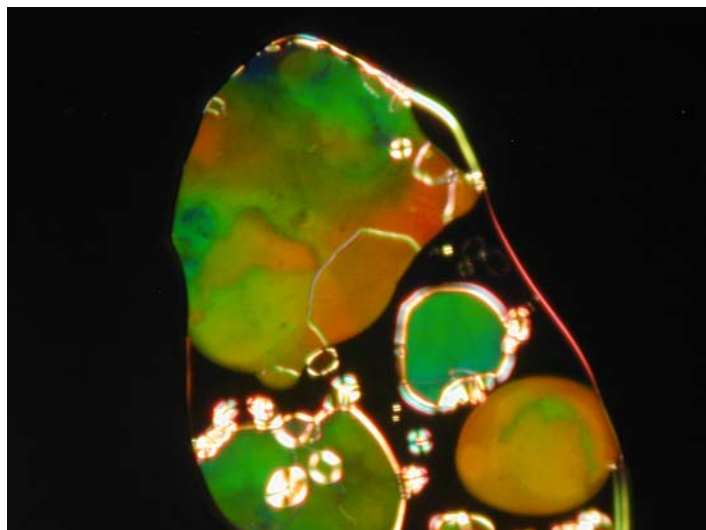


圖 5-5 化合物 2M 於溫度 45°C 下之液晶相紋理圖：

POM 倍率 200X， 液晶相 BP I *

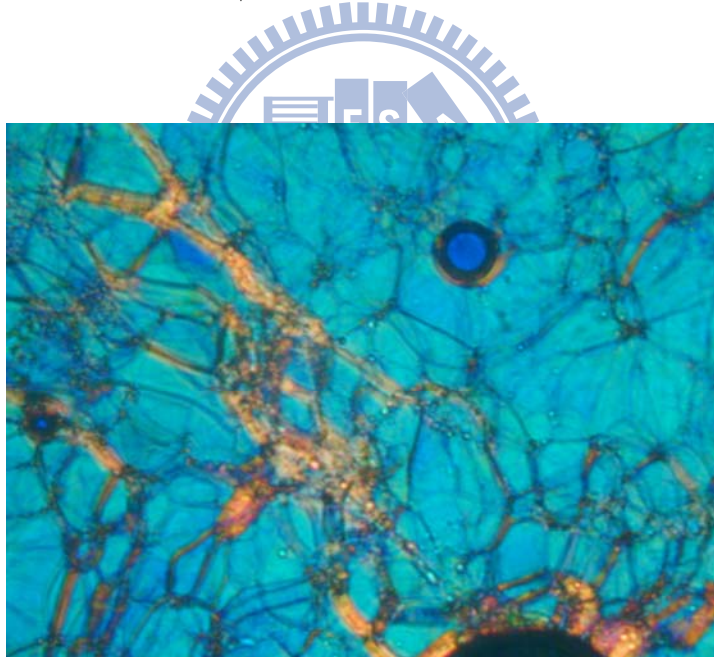


圖 5-6 化合物 3M 於溫度 90°C 下之液晶相紋理圖：

POM 倍率 50X， 為膽固醇 planar 相

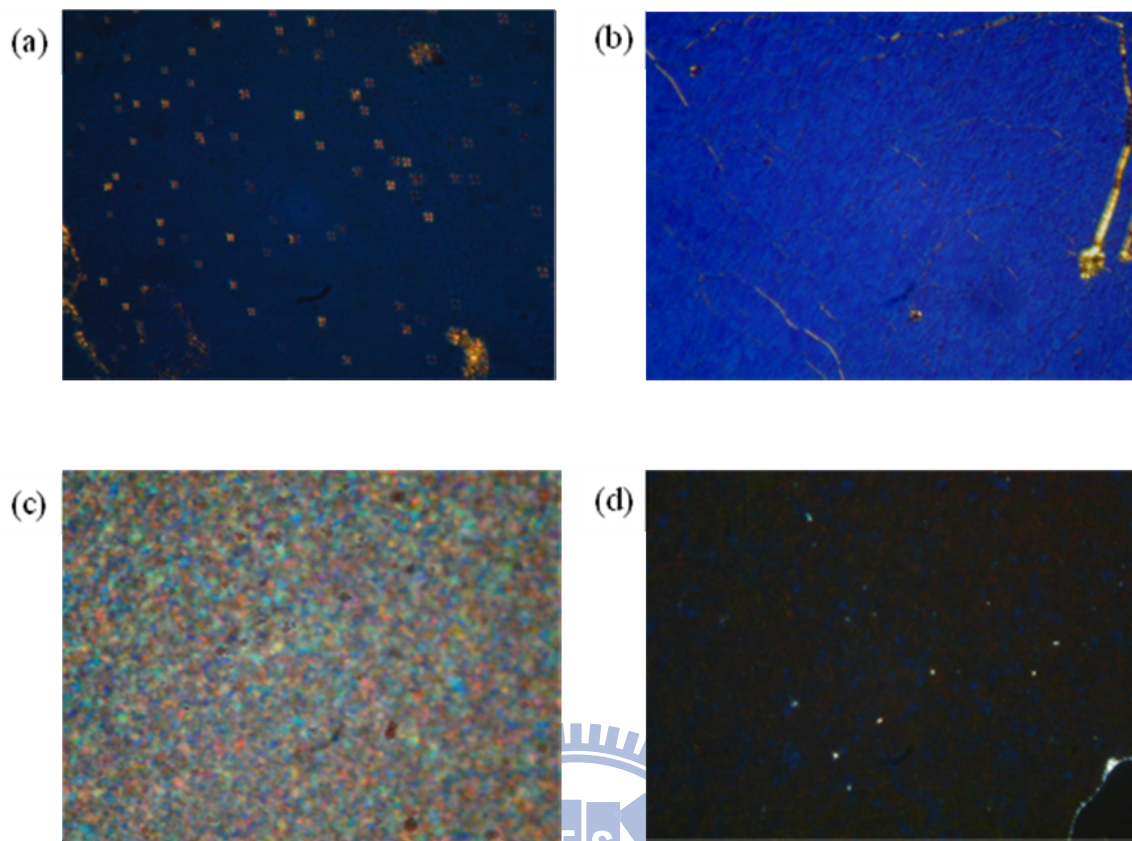


圖 5-7 化合物 S811 與各 host 混合後之藍相紋理圖，POM 倍率 200X (a) host E7 於 35°C 出現 BP I* (b) host ZLI5600 於 36°C 出現 BP III* (c) host NCTU-1 於 40 °C 出現 BP II* (d) host NCTU-2 於 40 °C 出現 BP I*，POM 倍率 300X。

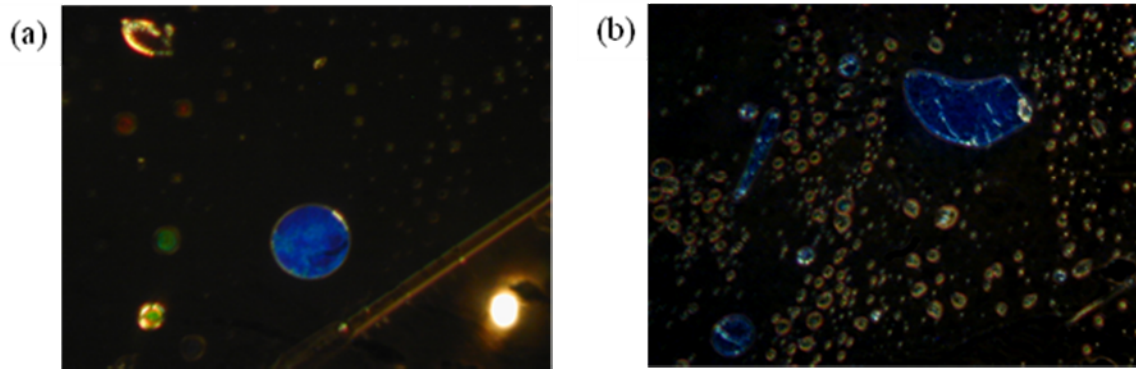
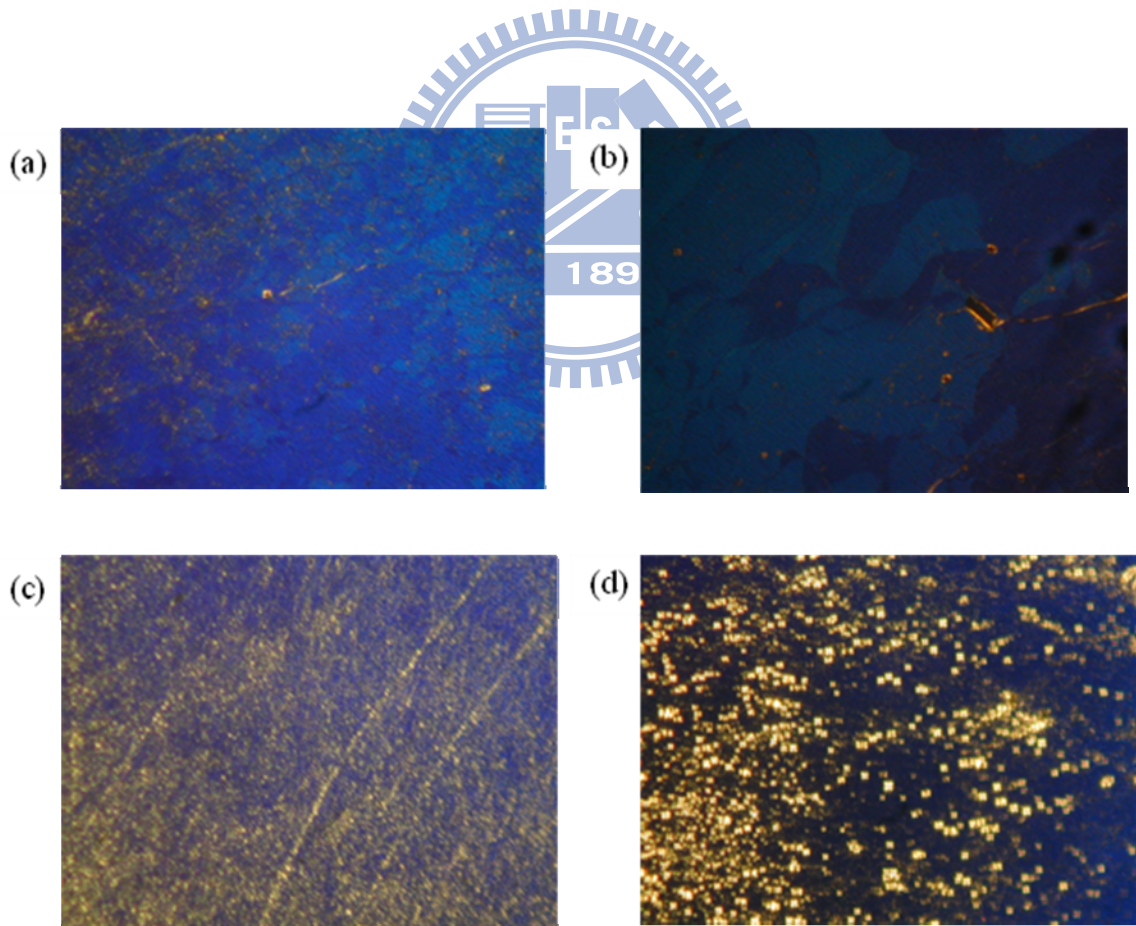


圖 5-8 化合物 3M 與各 host 混合後之藍相紋理圖，POM 倍率 200X (a) host ZLI5600 於 50 °C 出現 BP I * (b) host NCTU-2 於 170 °C 出現 BP III * 與膽固醇 planar 共存



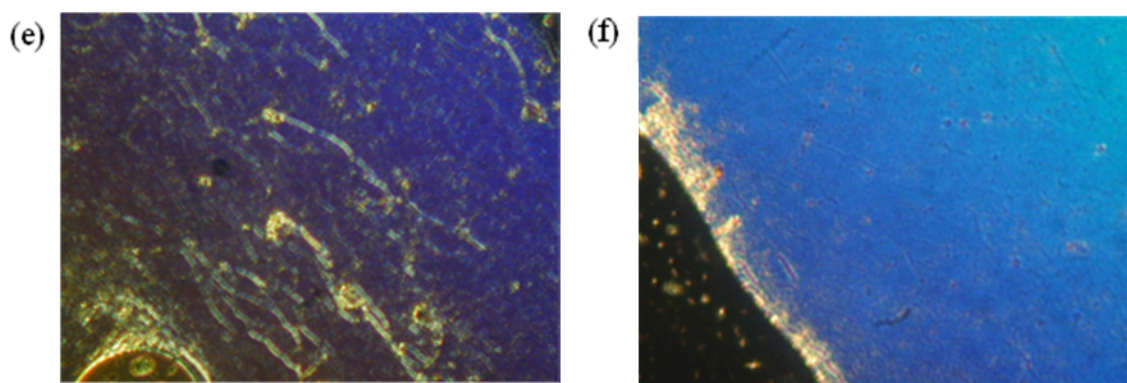


圖 5-9 化合物 4M 與各 host 液晶混合後之藍相紋理圖，POM 倍率 200X (a) 7 % 4M 與 ZLI5600 混合，於 40 °C 下觀察到 BP I * (b) 5 % 4M 與 ZLI5600 混合，於 40 °C 觀察到 BP III * (c) 7 % 4M 與 NCTU1 混合，於 50 °C 觀察到 BP I * 與膽固醇 planar 共存 (d) 5 % 4M 與 NCTU1 混合，於 50 °C 觀察到 BP I * 與膽固醇 planar 共存 (e) 5 % 4M 與 NCTU2 混合，於 25 °C 觀察到 BP III * 與膽固醇 planar 共存 (f) 3 % 4M 與 NCTU3 混合，於 50 °C 觀察到 BP I *

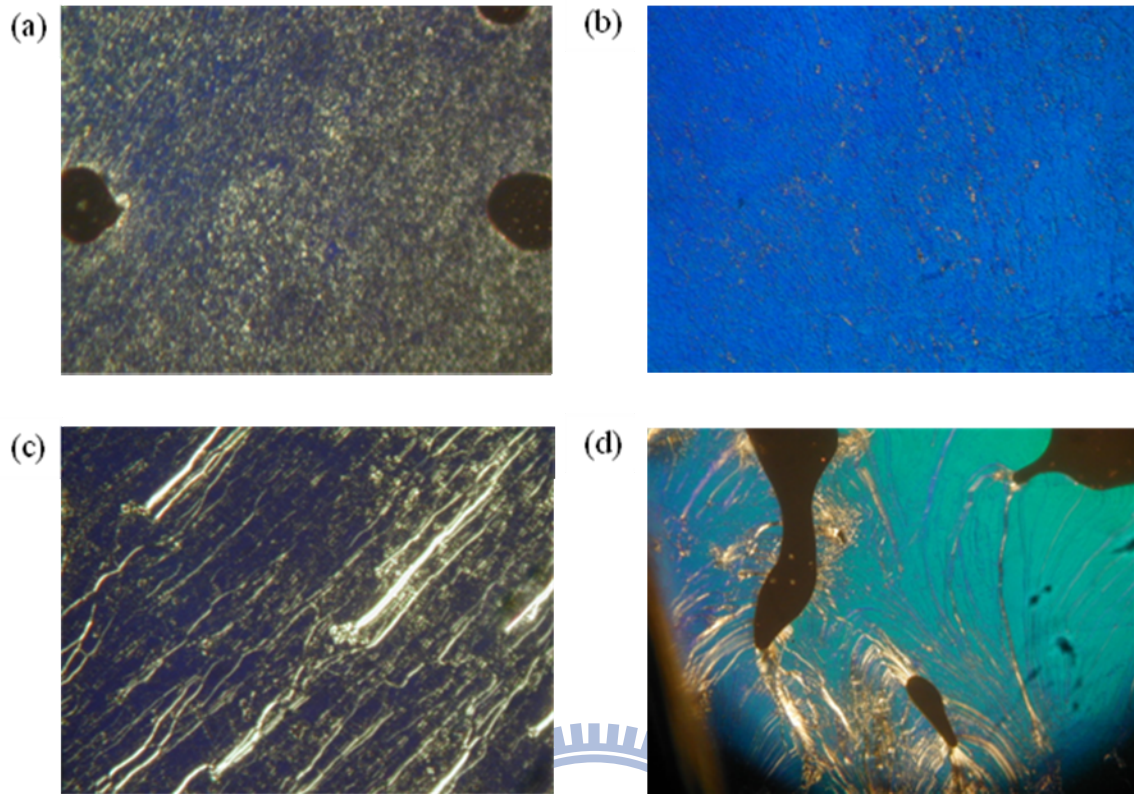


圖 5-10 化合物 5M 與 host 液晶 ZLI5600 混合後之藍相紋理圖，POM 倍率 200X 於 60°C 下觀察 (a) 7% 5M 與 ZLI5600 混合觀察到 BP I* 與膽固醇 planar 共存 (b) 5% 5M 與 ZLI5600 混合觀察到 BP I* (c) 3% 5M 與 ZLI5600 混合觀察到 BP III* 與膽固醇 planar 共存 (d) 1% 5M 與 ZLI5600 混合觀察到 BP I* 與膽固醇 planar 共存

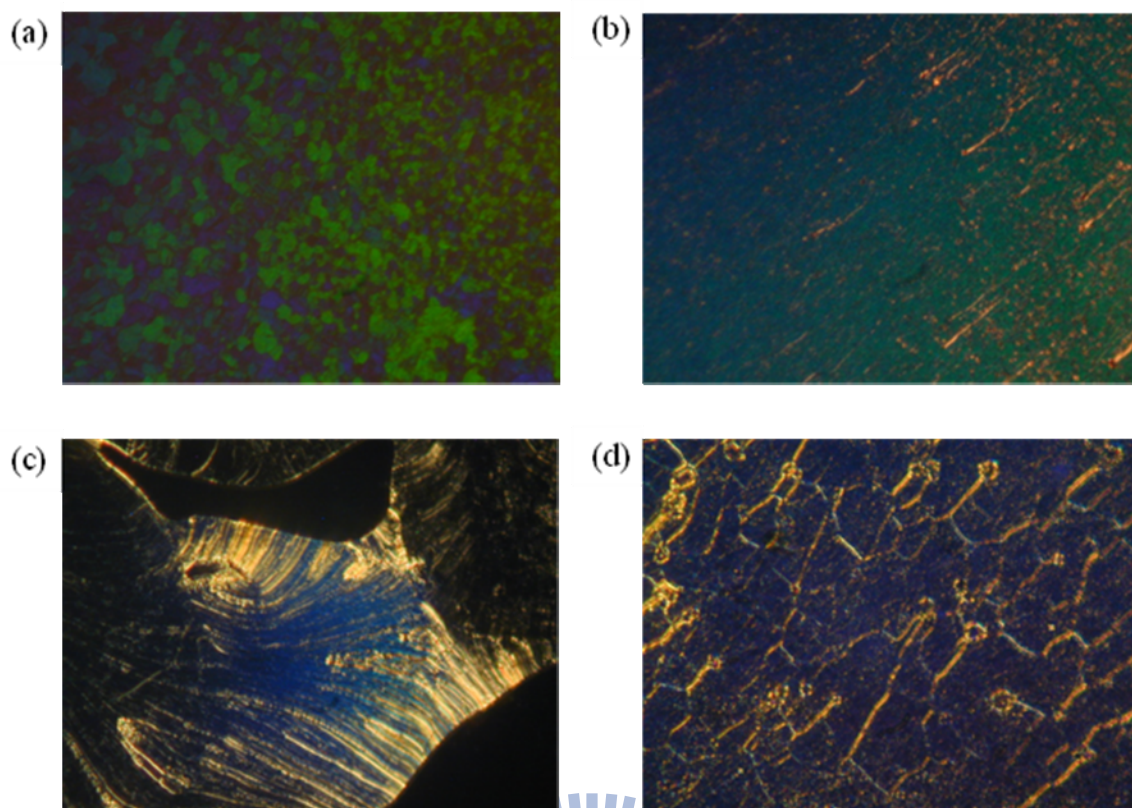
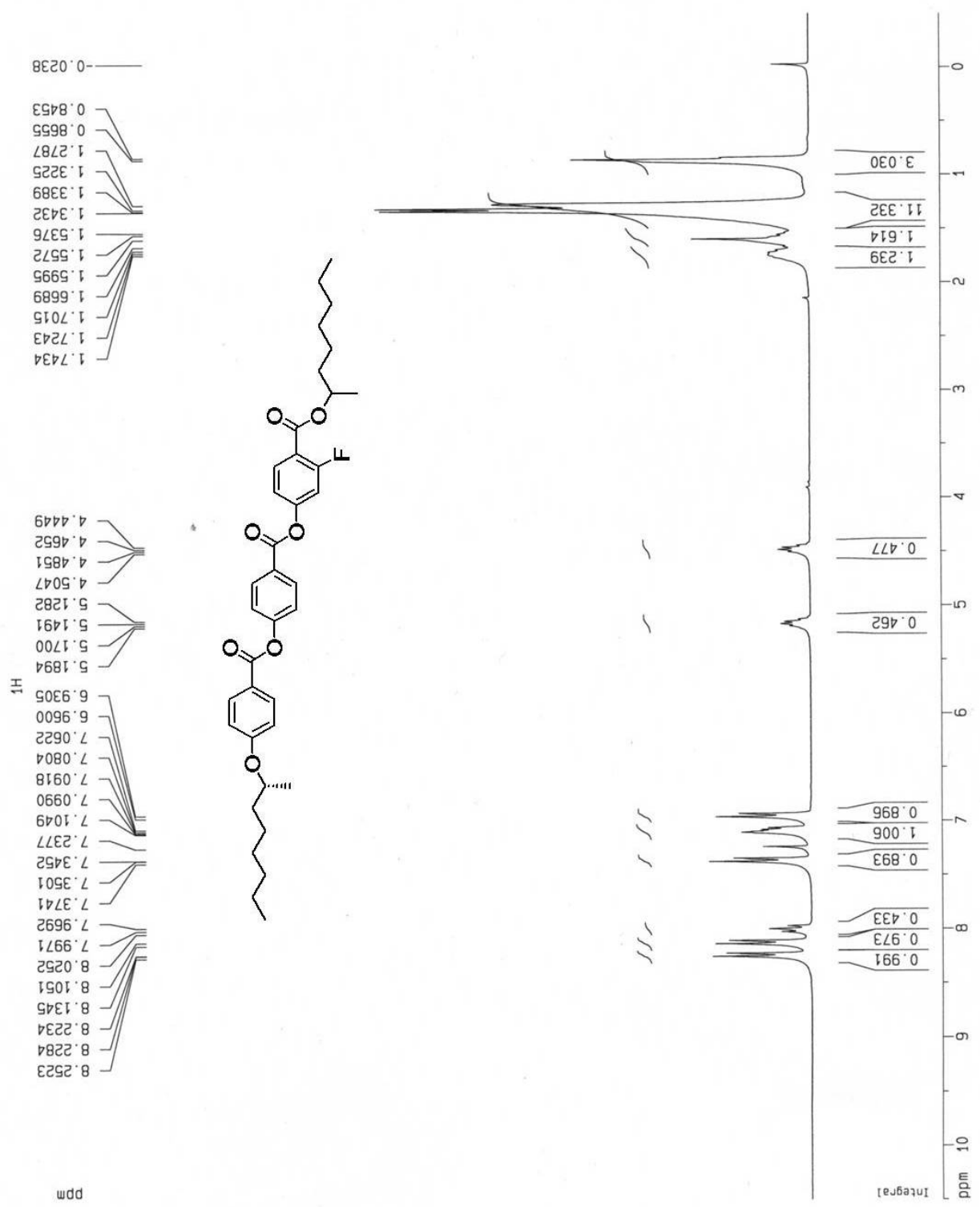


圖 5-11 化合物 5M 與 host 液晶混合後之藍相紋理圖，POM 倍率 200X

(a) 7% 5M 與 NCTU1 混合後，於 60°C 觀察到 BP II* 與膽固醇 planar 共存 (b) 5% 5M 與 NCTU1 混合後，於 60°C 觀察到 BP I* (c) 5% 5M 與 NCTU2 混合後，於 82°C 觀察到 BP I* 與膽固醇 planar 共存 (d) 3% 5M 與 NCTU2 混合後，於 90°C 觀察到 BP I* 與膽固醇 planar 共存

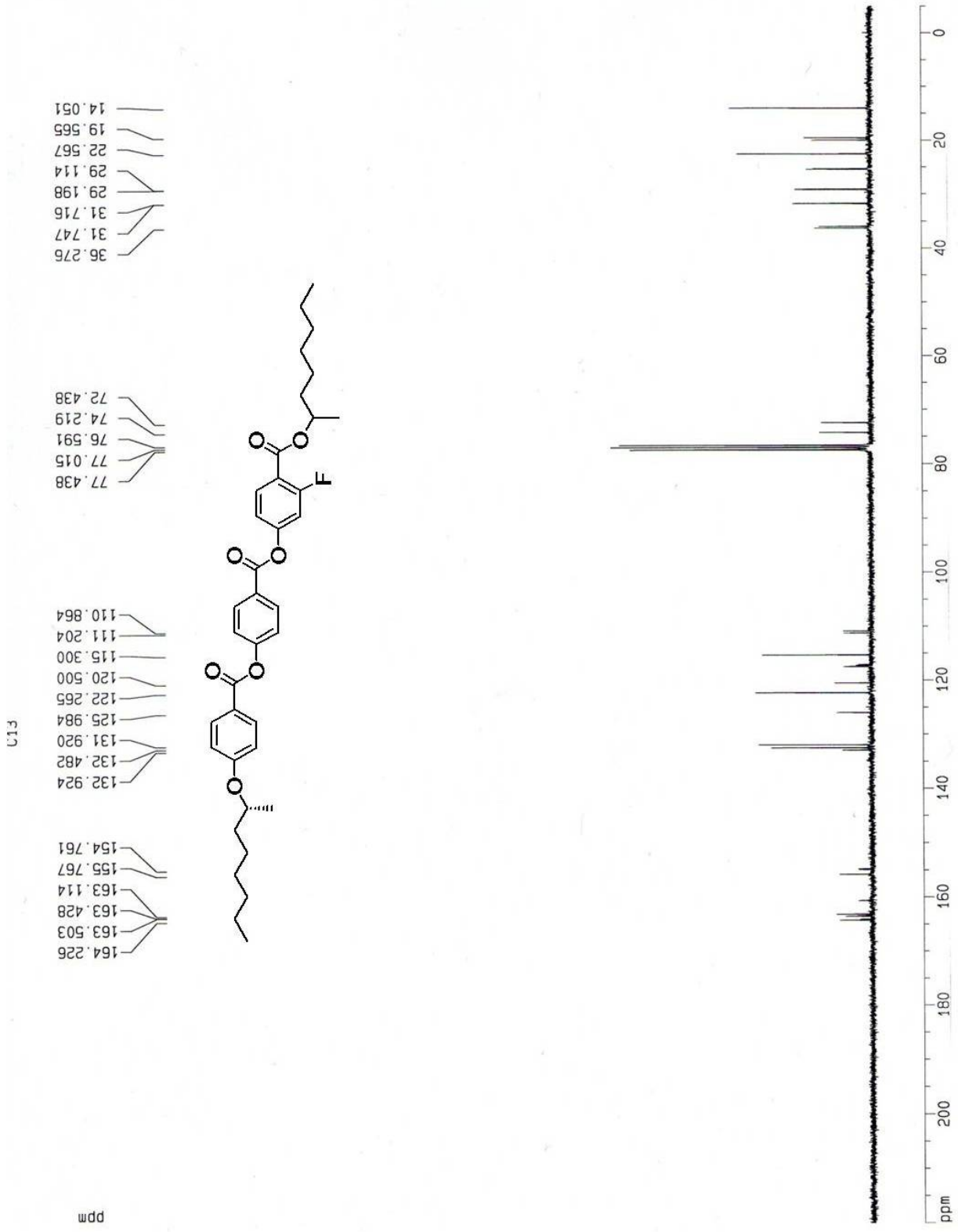
Current Data Parameters
 NAME P1531-a-1-09
 EXPNO 1
 PROCNO 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20091105
 Time 10.18
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 0
 SWH 4786.272 Hz
 FIDRES 0.163571 Hz
 AQ 1.2163396 sec
 RG 645.1
 DM 104.400 uSREC
 DE 6.50 uSREC
 TE 300.0 K
 D1 2.0000000 sec
 ***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.50 uSREC
 PL1 -3.00 dB
 SFO1 300.135000 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 300.1300120 MHz
 MD 1H
 EQ 1H
 L2 0.10 Hz
 LB 0
 GB 0
 PC 1.00
 ID NMR plot parameters
 C1 10.00 us
 F1P 10.500 ppm
 F1 3151.37 Hz
 F2P -0.500 ppm
 F2 -150.06 Hz
 PPH0H 0.47826 ppm/cm
 NDCM 143.56044 Hz/cm



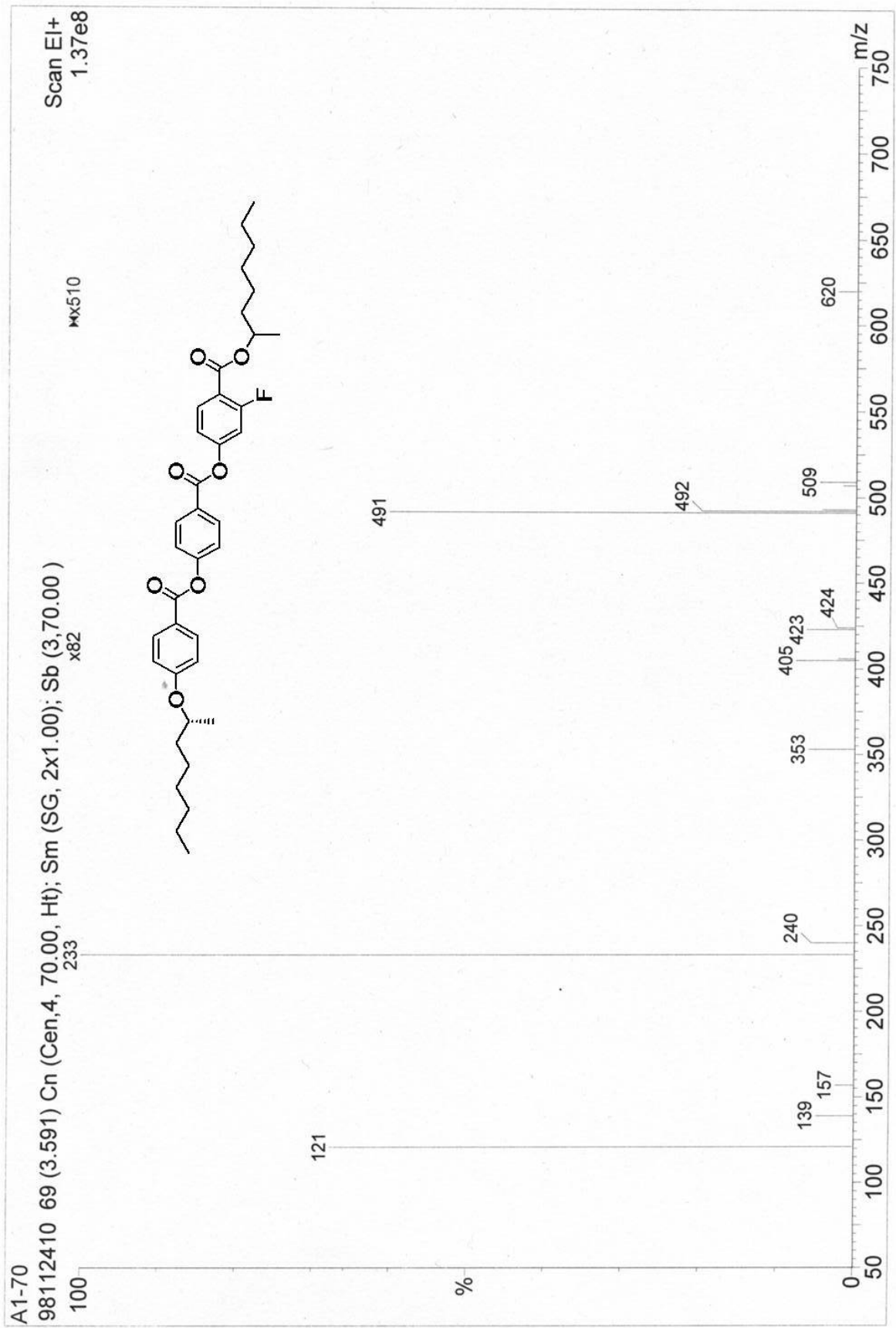
化合物 1M ¹H 光譜圖

EXPNO 2
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20160225
 TIME 11:11:00
 INSTRUM spect
 PROBM 5 mm HLLHNP
 PULPROG zgpg30
 SOLVENT CDCl3
 NS 658
 DS 4
 SWH 18821.352 Hz
 AQ 0.10000000 sec
 RG 327.500
 FWHM 1.7400000 Hz
 RB 20.000000 Hz
 DE 19.000000 Hz
 TE 300.2 K
 D1 1.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 D12 0.00000000 sec
 ***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 13C
 P1 1.00000000 sec
 PL1 1.00 dB
 SFO1 75.4763000 MHz
 ***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 P2 0.05000000 sec
 PL2 -2.00 dB
 PL12 19.000000 Hz
 PL13 20.700000 Hz
 SFO2 300.1313500 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 75.4677100 MHz
 Ww 6553.500 Hz
 Sd 1.00 Hz
 Bb 0
 Wb 0
 GB 1.00
 PC 1.00

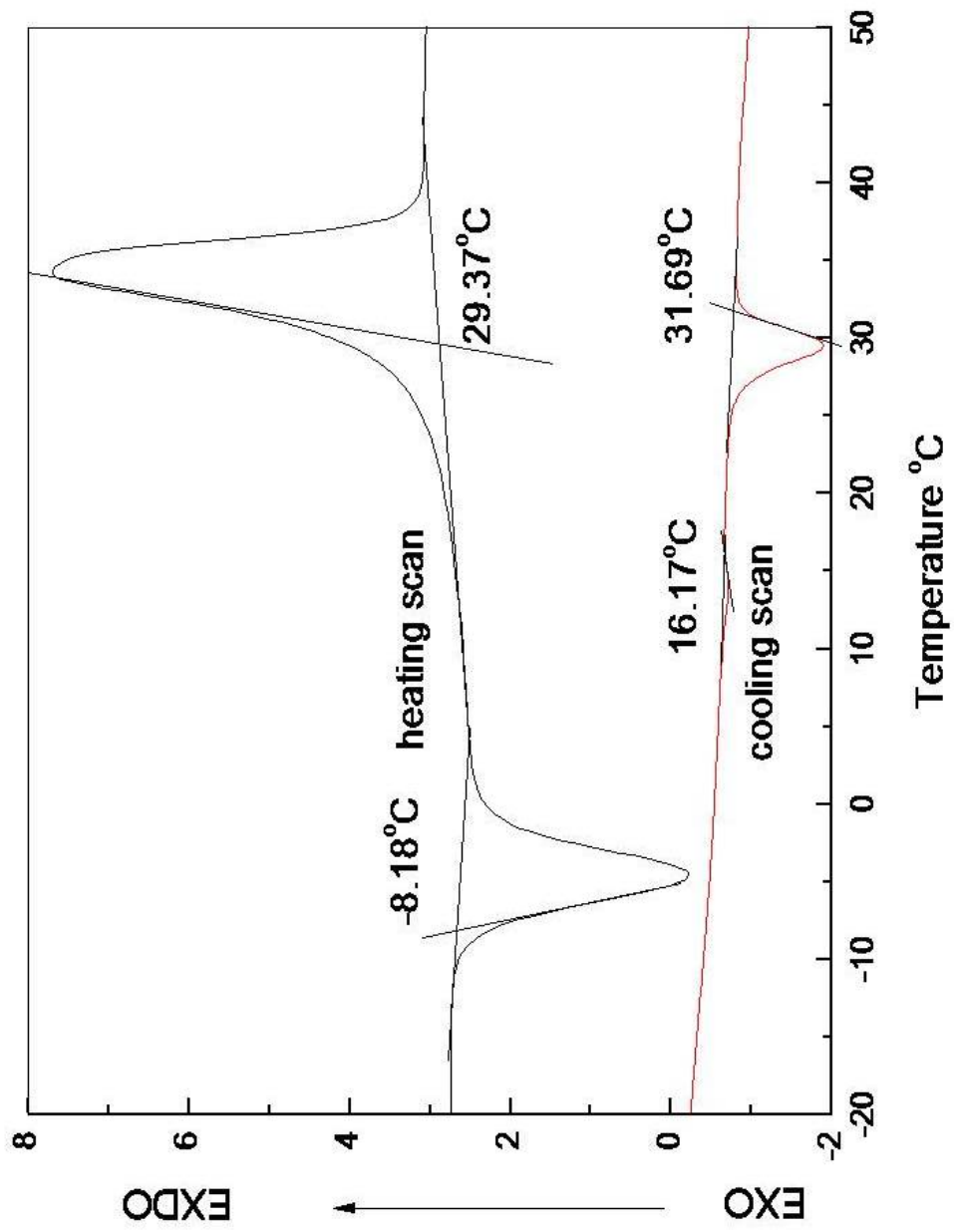
 F2 M0 2101 parameters
 CX 20.50 ca
 CY 20.50 ca
 F1P 10000.000 Hz
 F1Q 10000.000 Hz
 F2P -5.000000 Hz
 F2Q -5.000000 Hz
 GAMMA 0.78539816 rad/ca
 PCMD 0.5014740 rad/ca
 HCN 732.500000 Hz/ca



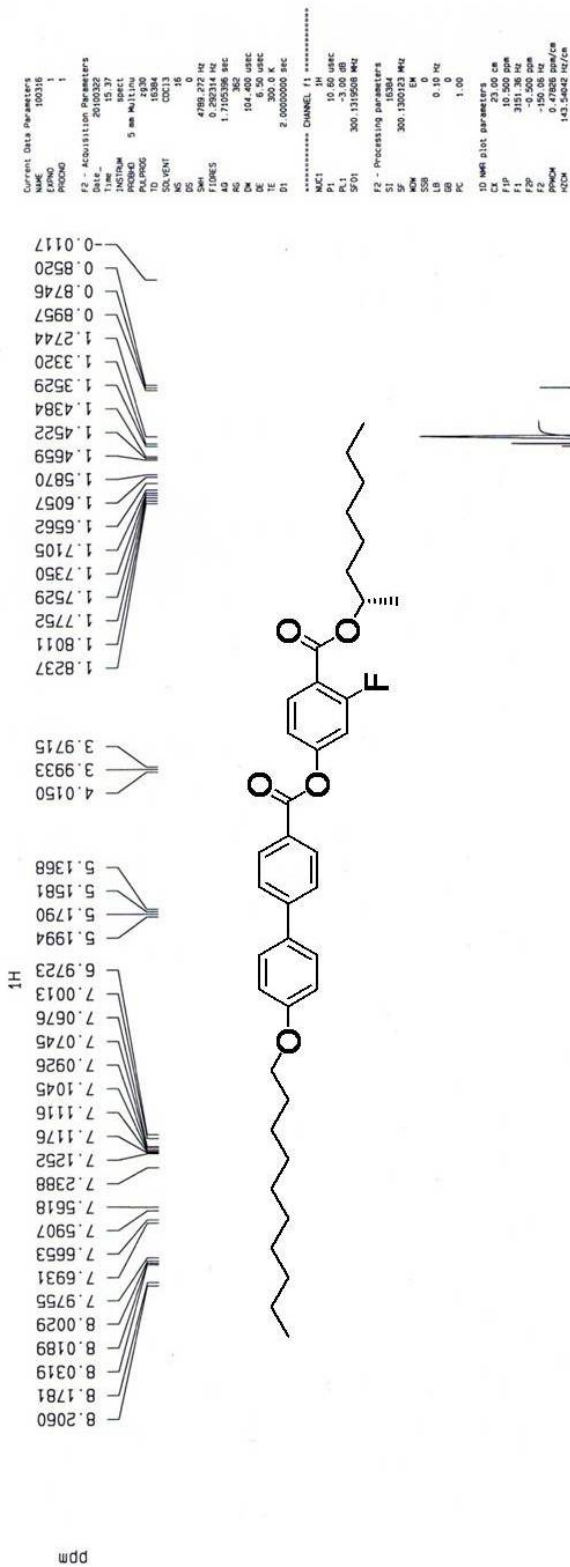
化合物 1M ¹³C 光譜圖



化合物 1M EI-MS 分析



化合物 1M DSC 相圖

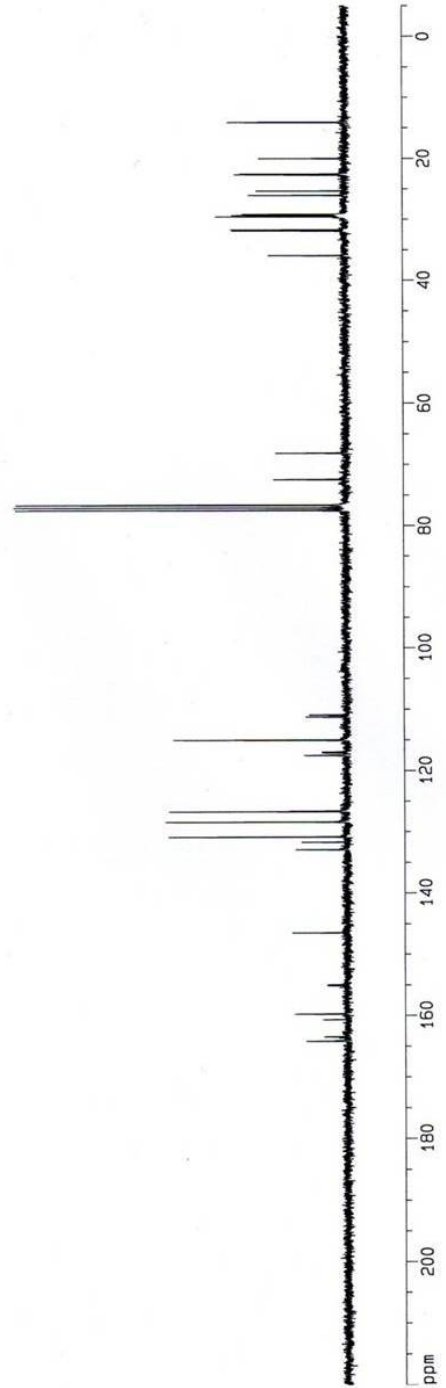
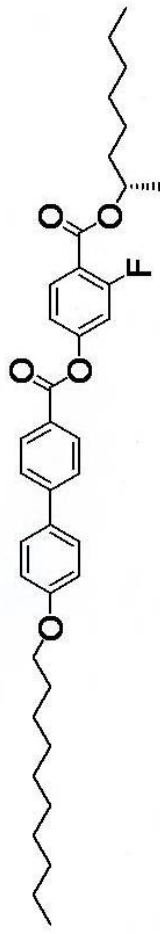
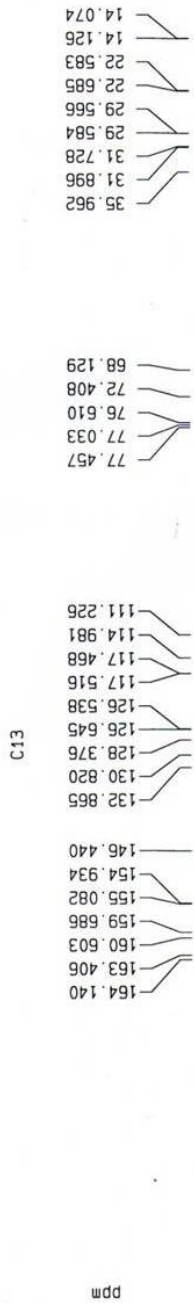


化合物 2M¹H 光譜圖

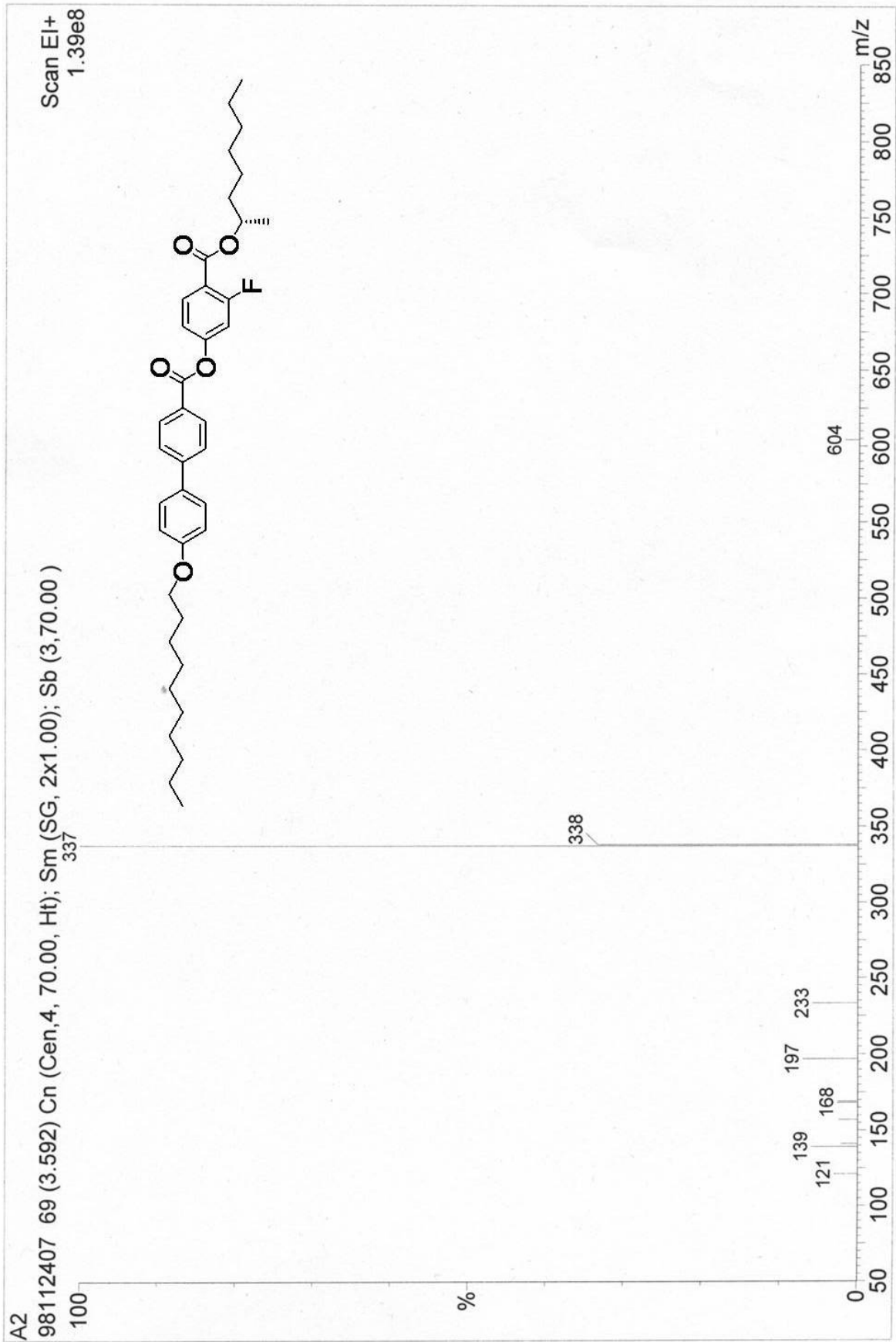
```

Current Data Parameters
=====
F2 - Acquisition Parameters
=====
PROCNO 1
F2NAME 13C
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Avance III
PULPROG zgpg30
AQ 1.00000000
SFO 125.7619000
CQ 13
CPC 0
PC 0
PCPRG2
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 3.00
PL1 0.00 dB
SFO1 75.470300 MHz
===== CHANNEL f2 =====
NUC2 13C
P2 3.00
PL2 0.00 dB
SFO2 300.135000 MHz
===== PROCESSING PARAMETERS =====
SI 32768
SF 125.761900 MHz
WDW EM
SSB 0
RG 327.68
GB 0
PC 0
===== 13C NMR PARAMETERS =====
C1 1.00000000
C2 1.00000000
C3 1.00000000
C4 1.00000000
===== 13C NMR DATA =====
F2 - Acquisition Parameters
=====
PROCNO 1
F2NAME 13C
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Avance III
PULPROG zgpg30
AQ 1.00000000
SFO 125.7619000
CQ 13
CPC 0
PC 0
PCPRG2
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 3.00
PL1 0.00 dB
SFO1 75.470300 MHz
===== CHANNEL f2 =====
NUC2 13C
P2 3.00
PL2 0.00 dB
SFO2 300.135000 MHz
===== PROCESSING PARAMETERS =====
SI 32768
SF 125.761900 MHz
WDW EM
SSB 0
RG 327.68
GB 0
PC 0
===== 13C NMR PARAMETERS =====
C1 1.00000000
C2 1.00000000
C3 1.00000000
C4 1.00000000
===== 13C NMR DATA =====

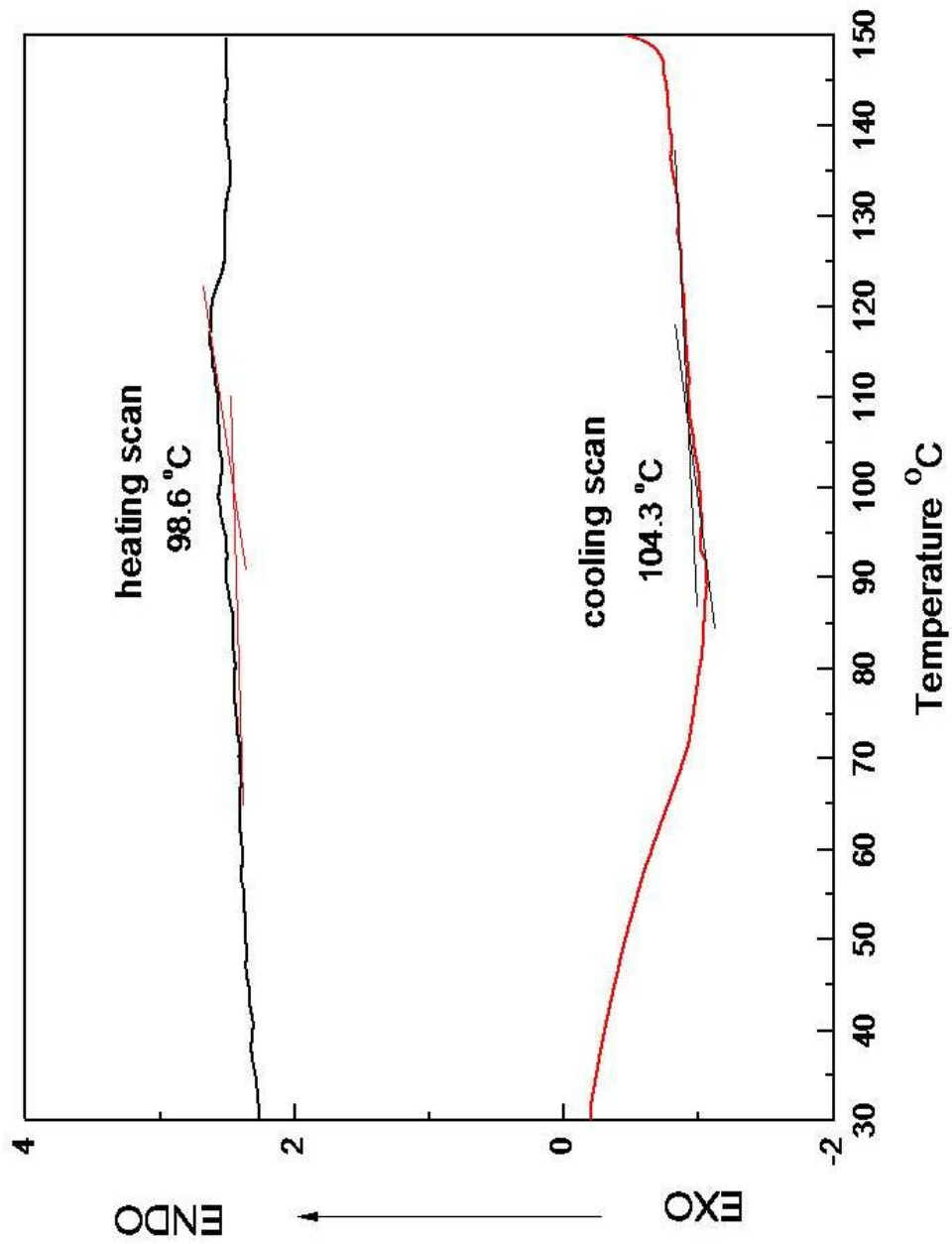
```



化合物 2M ¹³C 光譜圖

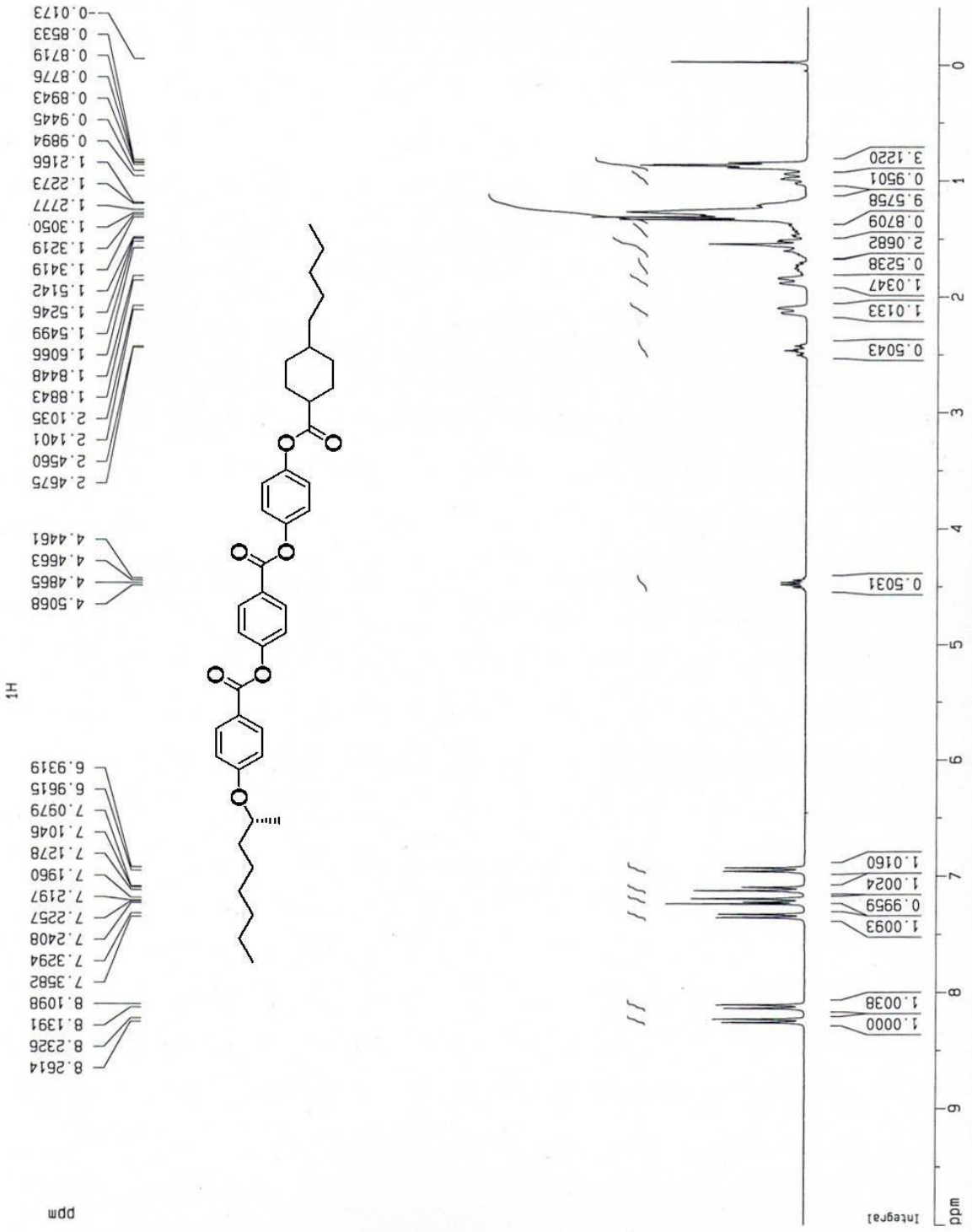


化合物 2M EI-MS 分析



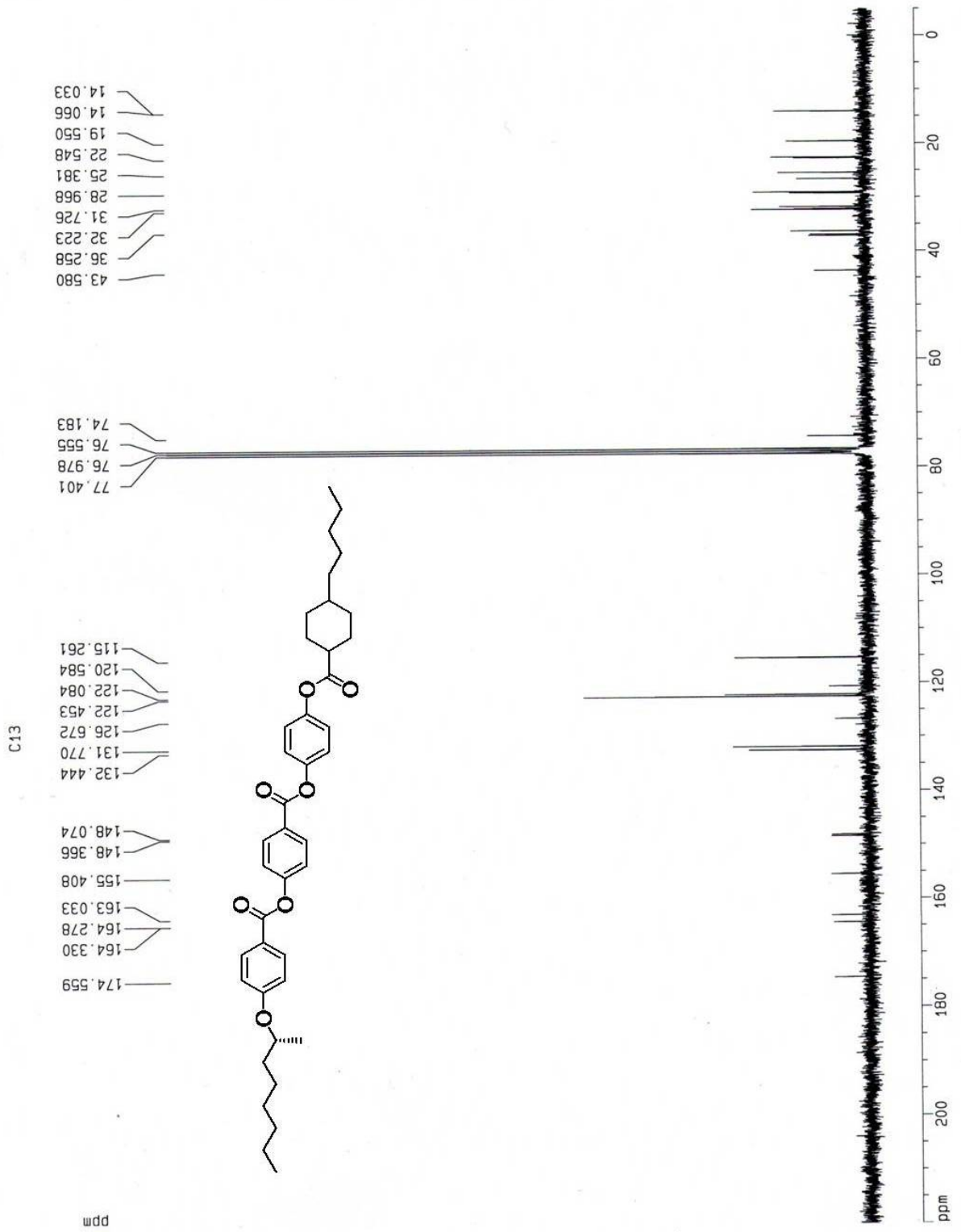
化合物 2M DSC 相圖

Current Data Parameters
 NAME 20100304
 PROGNO 1
 F2 - Acquisition Parameters
 DATE_ 20100311
 TIME 11:00:00
 INSTRUM spect
 PROBM0 5 mm MLI110m
 PULPROG zgpg30
 AQ 1.00
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 0
 SWH 4785.272 Hz
 FWHM 5.700 Hz
 AQ 1.7169396 sec
 RG 512
 DM 104.400 uS/SEC
 DE 6.50 uS/SEC
 TE 30.00
 D1 2.0000000 sec
 ***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.00 uS/SEC
 PL1 -3.00 dB
 SFO1 300.1318080 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32
 SF 300.1300150 MHz
 WDM EM
 SSB 0
 GB 0.10 Hz
 PC 1.00
 ID NMR plot parameters
 SI 32
 FIP 15.000 ppm
 F1 3001.30 Hz
 F2 -0.500 ppm
 FWHM 0.15000 Hz
 PC 0.0000000 Hz
 HZCM 137.01580 Hz/cm



化合物 3M 的 ^1H 光譜圖

Current Data Parameters
 EXPNO 2
 PROCNO 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20111111
 Time 11:44
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm
 PULPROG zgpg30
 PROCNO 10000
 FIDRES 0.0020
 AQ 0.032
 SOLVENT CDCl3
 DS 4
 HWC 19832.50 Hz
 F2FREQ 0.267500 GHz
 AQC 1.7000000 sec
 AQE 0.0010000
 DE 26.500 uV
 TE 300.2 K
 D1 1.50000000 sec
 D11 0.05000000 sec
 D12 0.05000000 sec
 ***** CHANNEL f1 *****
 NUCE1 13C
 P1 9.50 uV
 SFO1 75.4763004 MHz
 ***** CHANNEL f2 *****
 EXPNO2 101118
 PROC2 zgpg30
 PUL2 zgpg30
 PULPROG 2 - 00 4B
 FREQ2 125.761250 MHz
 SFO2 300.1317006 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 75.4677170 MHz
 DS 4
 SWH 0
 SSB 0
 GB 1.0 Hz
 PC 1.00
 ID MRB 014 parameters
 C1 75.000000 GHz
 C2 75.000000 GHz
 F1 160000.00 Hz
 F2 160000.00 Hz
 ZP -371.24 Hz
 PRNUC 8.53447 ppm/GHz
 NUCMR 752.58360 Hz/GHz

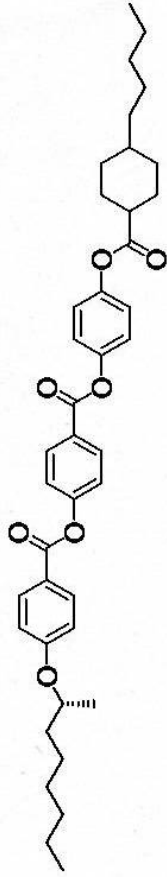
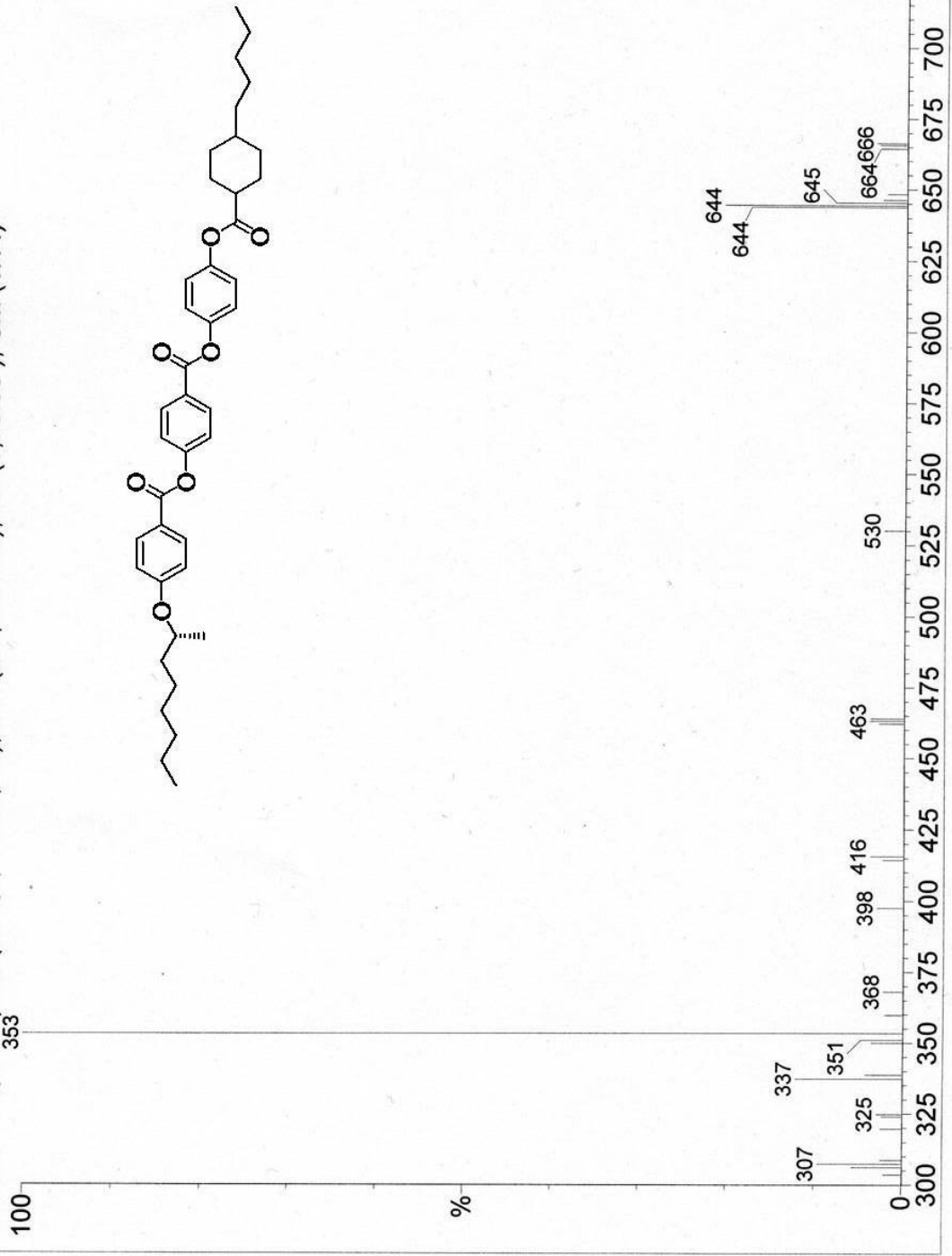


化合物 3M ¹³C 光譜圖

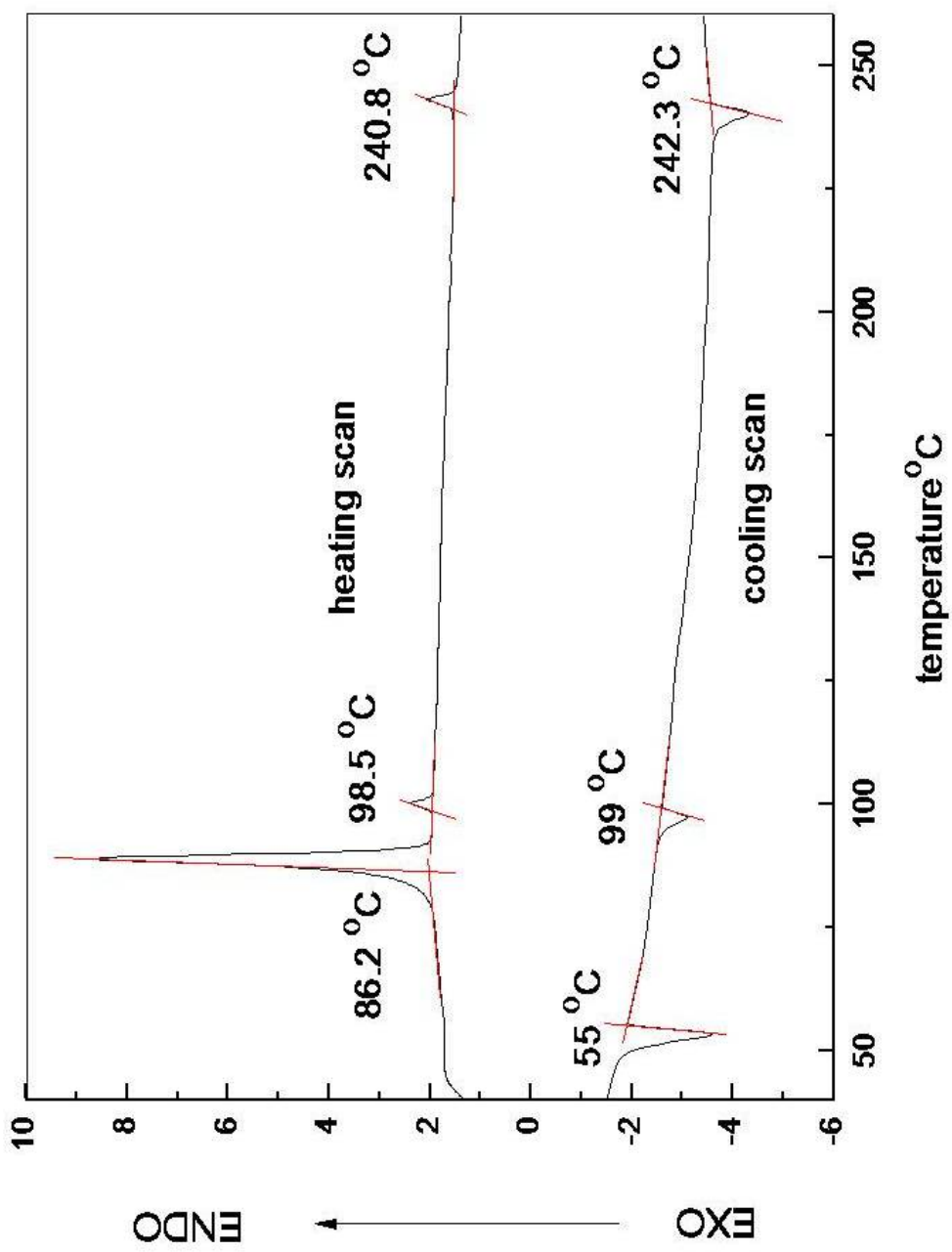
A3(3NBA)

98120732 2 (0.163) Cn (Cen,4, 70.00, Ht); Sm (SG, 2x1.00); Sb (3,70.00); Cm (1:14)

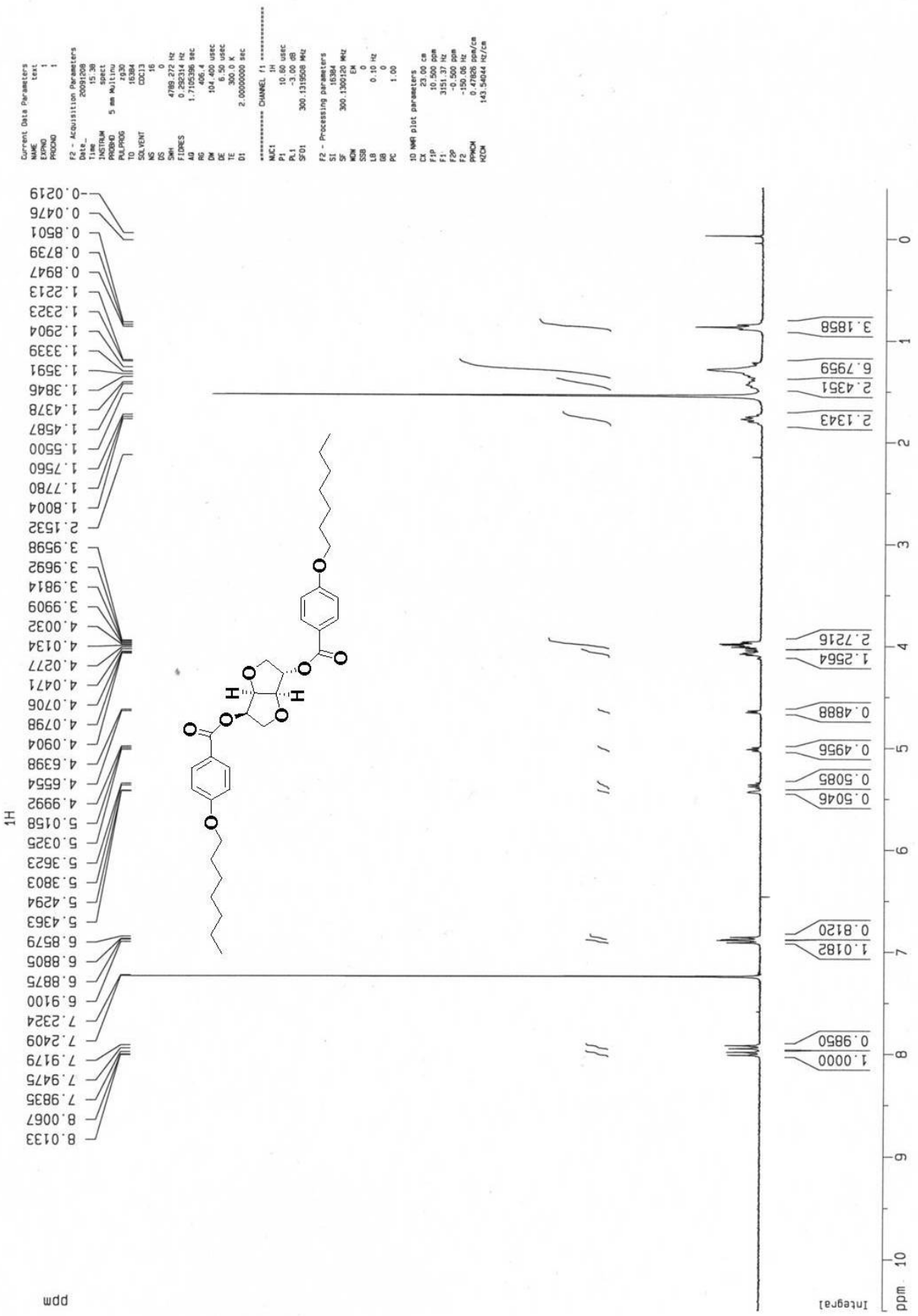
Scan FB+
6.14e5



化合物 3M FAB-MS 分析



化合物 3M DSC 相圖



化合物 4M ¹H 光譜圖

Current Data Parameters
 NAME 100110
 METHOD 1
 PROTONS 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 2010024
 TIME 11:00:00
 INSTRUM 5 mm HXHBB
 PROBHD 5 mm HXHBB
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SFO 500.135098 MHz
 SOLVENT CDCl3
 DS 4
 SCANS 128
 AS 16383.0 Hz
 FIDRES 0.287266 Hz
 AQ 1.7400000 Sec
 RM 26.950 uSec
 DE 2.0000000 Sec
 D1 1.50000000 Sec
 D11 0.03000000 Sec
 D12 0.03000000 Sec

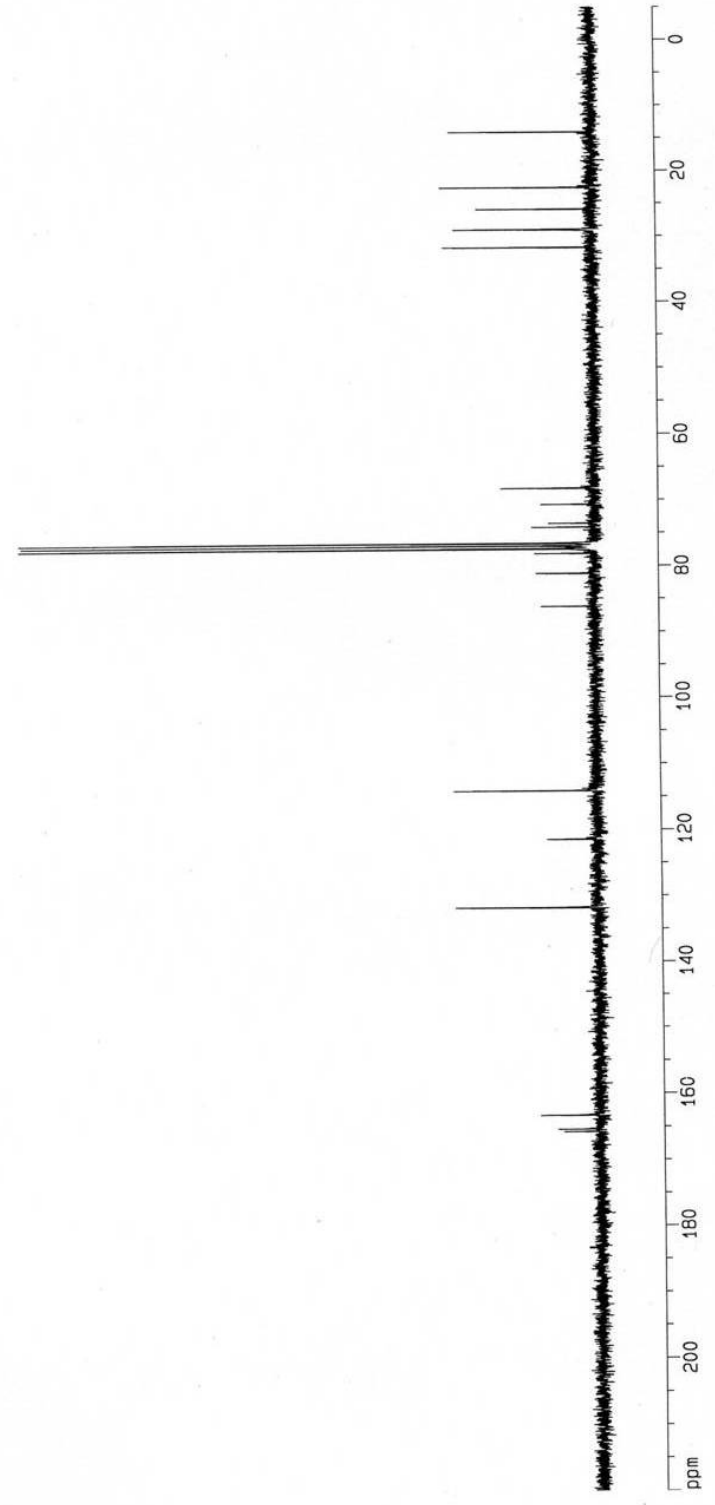
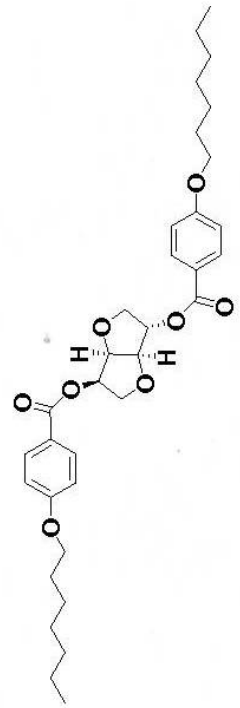
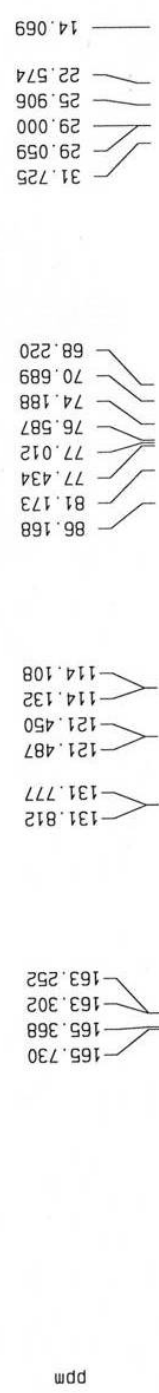
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 9.50 uSec
 PL1 0 dB
 PR1 75.4762504 MHz

===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 P2 12.00 uSec
 PL2 0 dB
 PR2 500.135098 MHz
 PULP2 zgpg30
 SFO2 500.135098 MHz

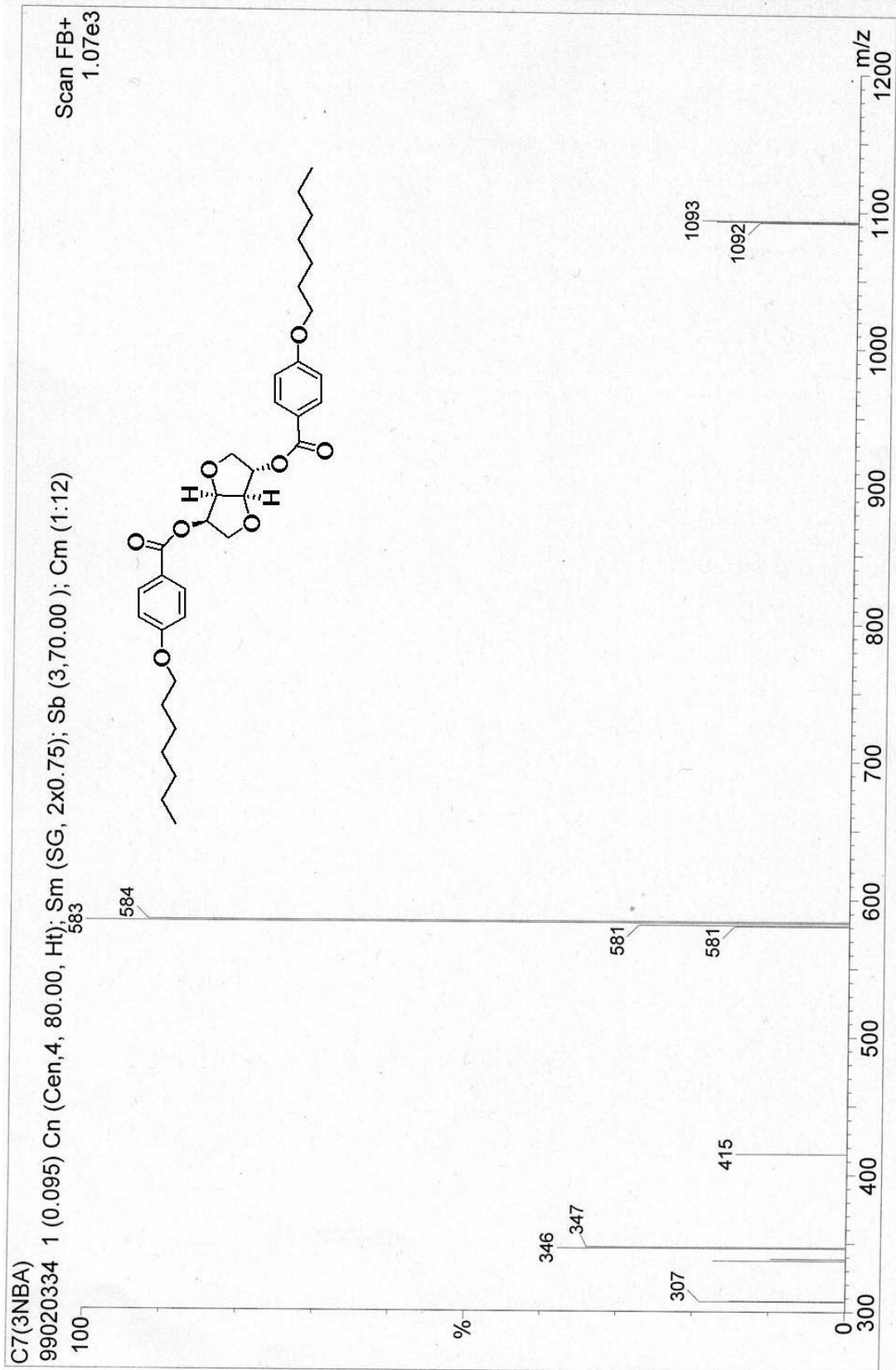
F2 - Processing parameters
 SI 2
 SF 75.4677515 MHz
 DS 4
 SCANS 128
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

D2 HXH 500.135098 MHz
 D2 SWH 231.50 MHz
 F1P 500.135098 MHz
 F2P 500.135098 MHz
 F3P -5.000000 MHz
 F2 4.377734 Hz
 F1 4.377734 Hz
 AQCW 720.28386 Hz/72.0

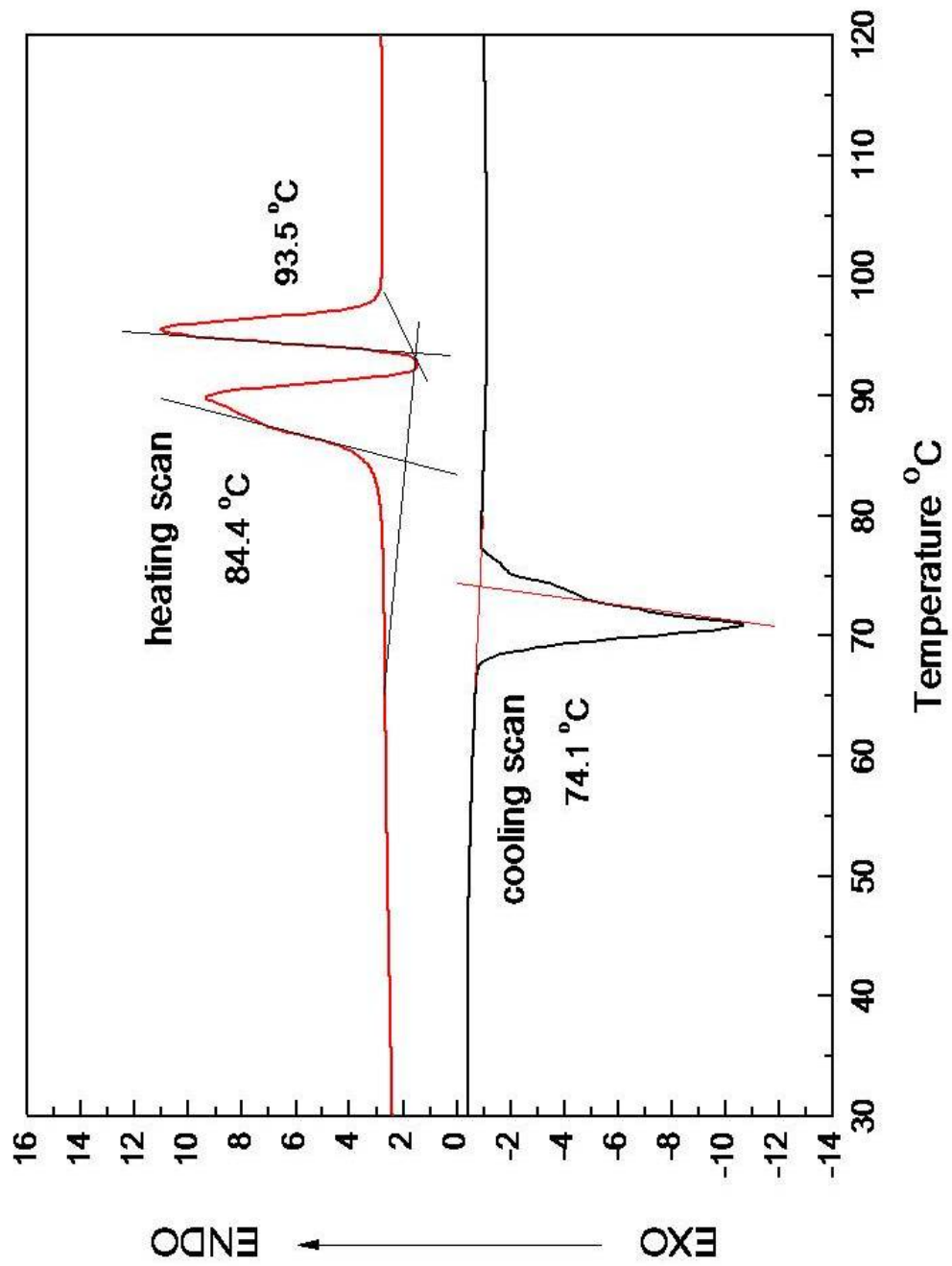
C13



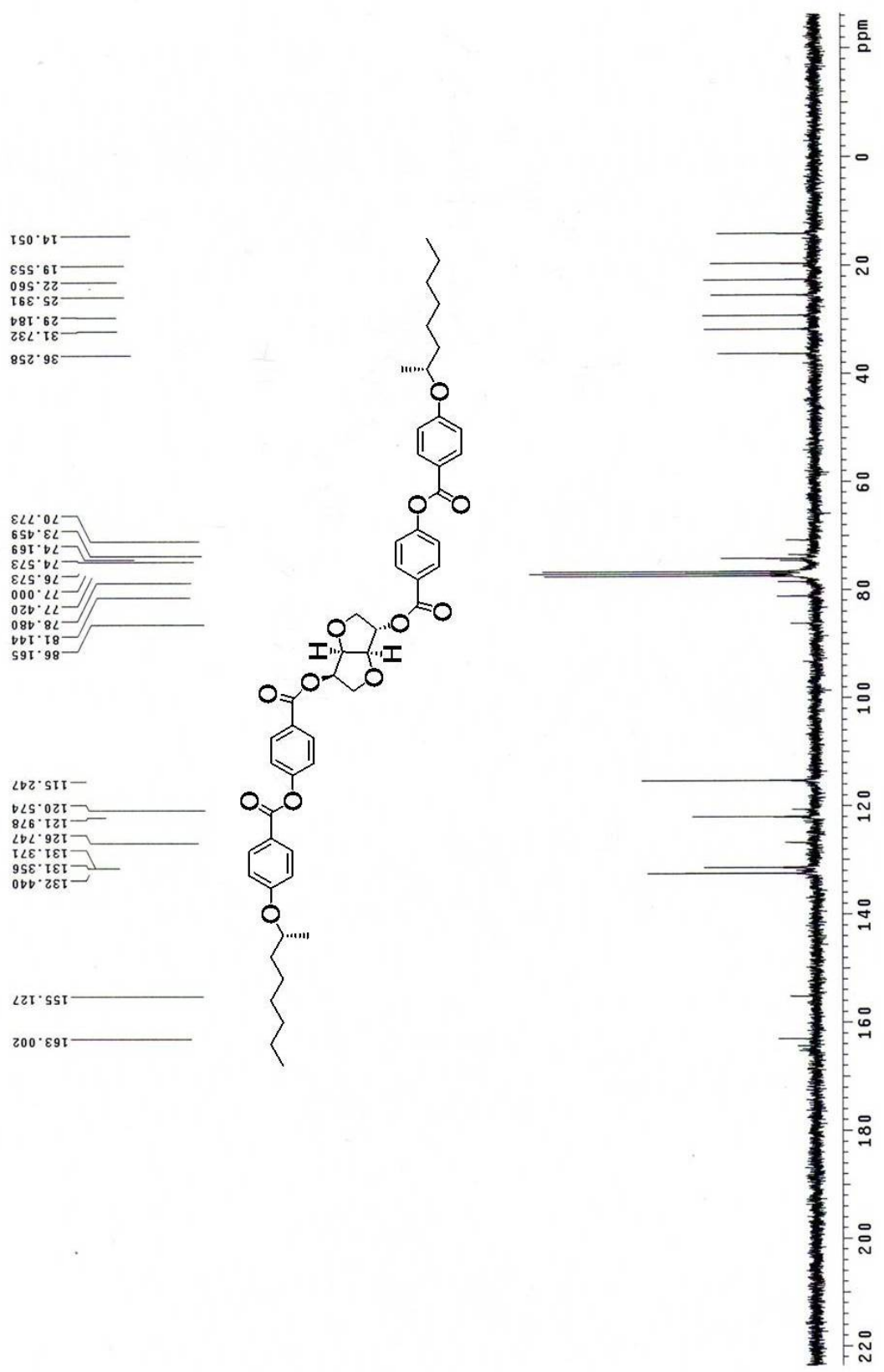
化合物 4M ^{13}C 光譜圖



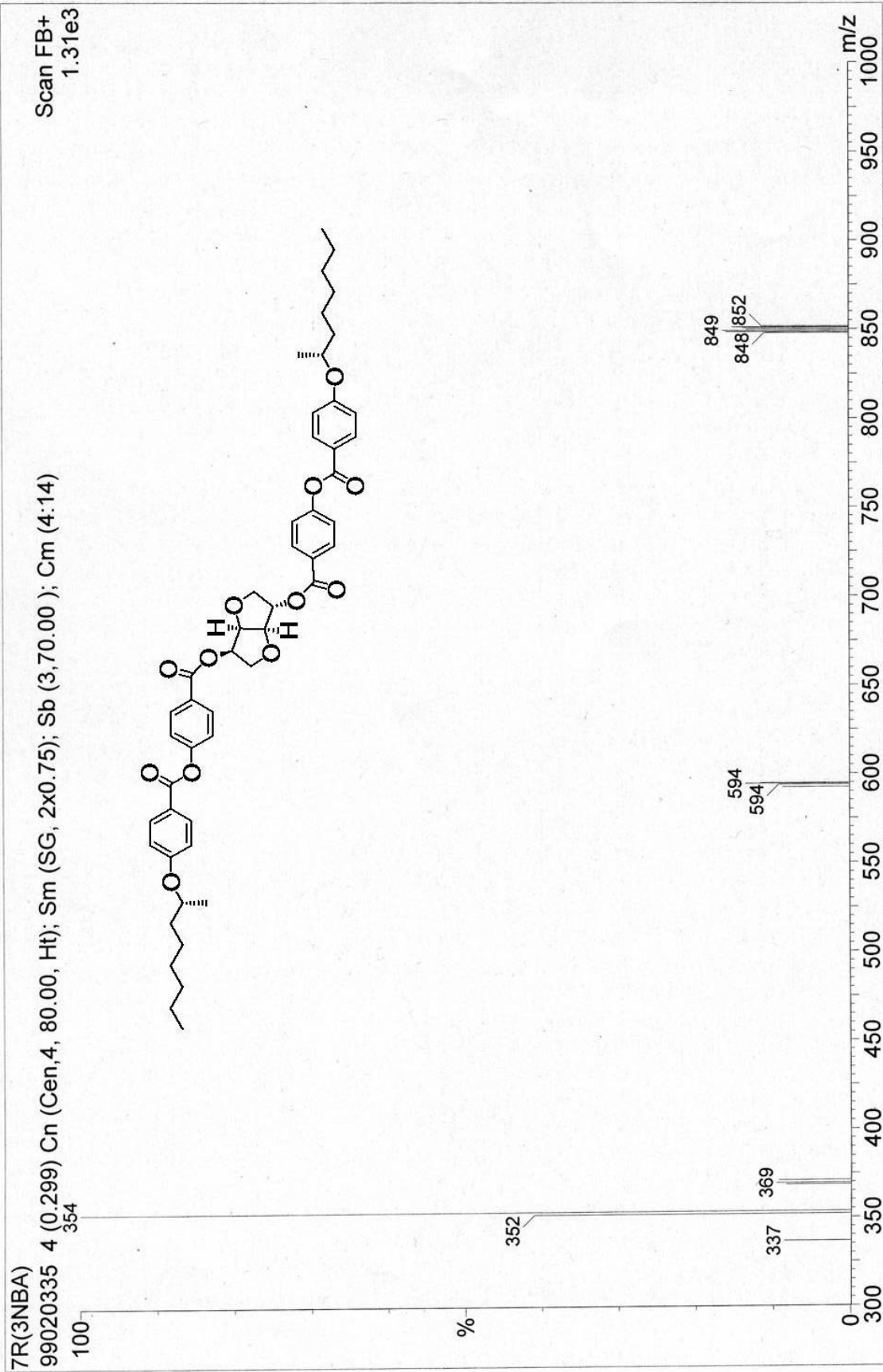
化合物 4M FAB-MS 分析



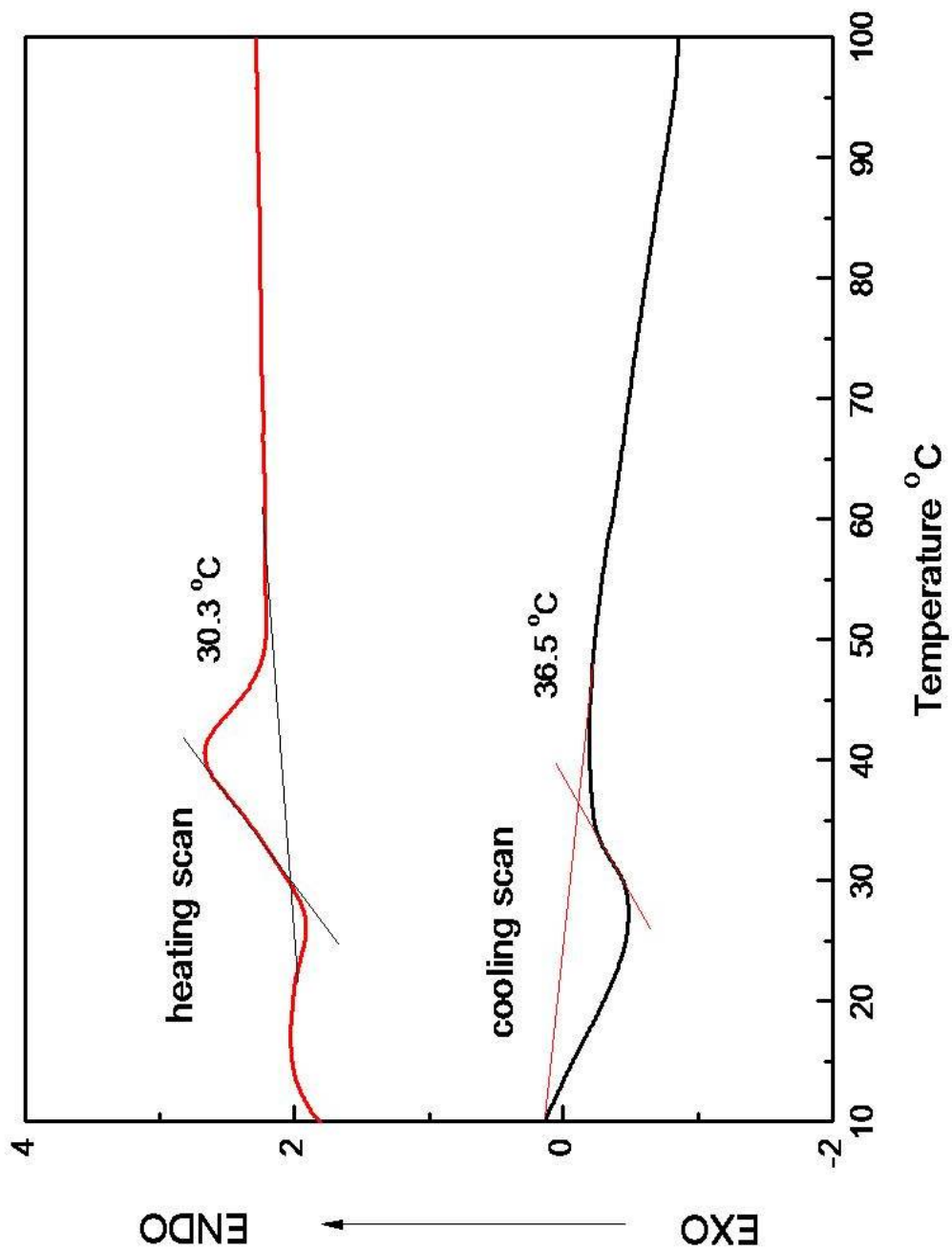
化合物 4M DSC 相圖



化合物 5M ^{13}C 光譜圖



化合物 5M FAB-MS 分析



化合物 5M DSC 相圖